This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Verlag von VEIT & COMP. in Leipzig.

LEHRBUCH DER ANORGANISCHEN CHEMIE.

Für Studierende an Universitäten und Technischen Hochschulen

von

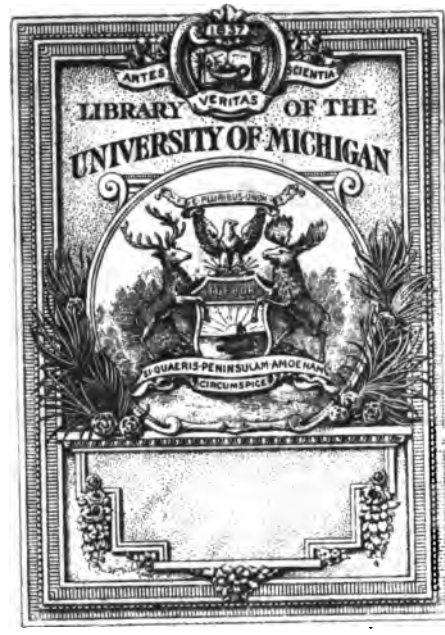
Dr. A. F. Holleman,

o. Professor der Chemie an der Universität Groningen.

Unter Mitwirkung des Verfassers herausgegeben von

Dr. Wilhelm Manchot,

Privatdozent der Chemie an der Universität [illegible]



„Der
handenen
trefflich is
durch die
wohl verei
Die
Mit Recht
physikalisc
des ersten

n bereits vor-
ält. . . . Vor-
lung; hier ist
haft sich sehr

anken aus. . . .
rmittlung der
e schon Sache
u *1900, 34.*)

LEH EMIE.

Für Stu chschulen

In G ben von

„Das
nicht den .

nacht dagegen
."
chen Chemie.

VORLESUNGEN

ÜBER

THERMODYNAMIK

von

Dr. Max Planck,

o. ö. Professor der theoretischen Physik an der Universität Berlin.

Mit fünf Figuren im Text.

gr. 8. 1897. kart. in Ganzleinen 7 ℳ 50 ₰.

Chemical Library

QD
111
.J34
1904

Verlag von VEIT & COMP. in Leipzig.

VORLESUNGEN
ÜBER
NATURPHILOSOPHIE

gehalten im Sommer 1901 an der Universität Leipzig

von

Wilhelm Ostwald.

Zweite Auflage.

Lex. 8. 1902. geh. 11 ℳ, geb. in Halbfranz 13 ℳ 50 ₰.

Die **„Vorlesungen über Naturphilosophie"** des berühmten Chemikers, der auch ein hervorragender Schriftsteller ist, sind eine der interessantesten Erscheinungen der letzten Jahre; sie werden in den Kreisen der naturwissenschaftlich denkenden Gebildeten sich wachsende Verbreitung erringen. Die „Vorlesungen" stellen kein Lehrbuch oder System dar, sondern sind das Ergebnis umfassender Erfahrung bei Forschung und Unterricht, das durch die schöne Form, in der es geboten wird, eine außergewöhnliche Anziehungskraft auf den Leser ausübt.

LEHRBUCH DER PHYSIK

zu eigenem Studium und zum Gebrauch bei Vorlesungen

von

Dr. Eduard Riecke,

o. ö. Professor der Physik an der Universität Göttingen.

Zwei Bände.

Zweite, verbesserte und vermehrte Auflage.

Mit gegen 800 Figuren im Text.

Lex. 8. 1902. geh. 24 ℳ, geb. in Ganzleinen 26 ℳ.

„Unter den neuerdings erschienenen Lehrbüchern der Experimentalphysik für Hochschulen nimmt das vorliegende eine in doppelter Hinsicht besondere Stellung ein. Es bietet einerseits eine wirkliche Hochschulphysik, indem es die elementare Darstellungsweise jener meist für eine sehr ungleich vorgebildete Zuhörerschaft berechneten Werke völlig bei Seite läßt und wirklich die Physik so behandelt, wie man es im Unterschied zu den vorbereitenden Lehranstalten von der Universität erwarten muß. Anderseits aber enthält es auch nicht ein bloßes Konglomerat des Wissenswürdigsten, sondern es trägt den Stempel einer Persönlichkeit, in deren Geiste der ganze Stoff gleichsam flüssig geworden und umgeschmolzen worden ist; es zeigt eine Art von künstlerischem Gepräge, das die Lektüre dieses Werkes zu einem wahren Genusse macht. Ein besonders günstiger Umstand ist es, daß der Verfasser die theoretische wie die experimentelle Seite der Physik in gleichem Maße beherrscht; dementsprechend sind die Beziehungen zwischen beiden mit einer Vollkommenheit zur Darstellung gelangt, wie sie zuvor noch nicht erreicht worden ist."

(Zeitschrift für den physikalischen und chemischen Unterricht.)

Verlag von VEIT & COMP. in Leipzig.

ÜBER DIE LÖSUNGEN.

Einführung in die Theorie der Lösungen, die Dissoziationstheorie und das Massenwirkungsgesetz.

Nach Vorträgen, gehalten im Physiologischen Vereine und im Vereine zur Beförderung des naturwissenschaftlichen Unterrichtes zu Breslau

von

Dr. W. Herz,

Privatdozenten für Chemie an der Universität Breslau.

gr. 8. 1903. geh. 1 ℳ 40 ₰.

LEHRBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

von

Victor Meyer und **Paul Jacobson.**

Zweiter Band.

Cyclische Verbindungen. — Naturstoffe.

Erster und zweiter Teil.

Lex. 8. geh. 44 ℳ 50 ₰, geb. in Halbfranz 50 ℳ 50 ₰.

Erster Teil. Einkernige isocyclische Verbindungen. Die Gruppe der hydro-aromatischen Verbindungen ist in Gemeinschaft mit P. Jacobson bearbeitet von Carl Harries. 1902. geh. ℳ 27.—
geb. in Halbfranz ℳ 30.—

Zweiter Teil. Mehrkernige Benzolderivate. In Gemeinschaft mit P. Jacobson bearbeitet von Arnold Reissert. 1903. geh. 17 ℳ 50 ₰
geb. in Halbfranz 20 ℳ 50 ₰

Der dritte Teil des zweiten Bandes wird die heterocyclischen Verbindungen und die Naturstoffe unbekannter Konstitution enthalten.

Der erste Band „Allgemeiner Teil. Verbindungen der Fettreihe" ist vergriffen. Die zweite Auflage wird 1904 zu erscheinen beginnen.

LEHRBUCH DER ANALYTISCHEN GEOMETRIE

von

Dr. Friedrich Schur,

Professor der Geometrie an der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Mit zahlreichen Figuren im Text.

gr. 8. 1898. geh. 6 ℳ, geb. in Ganzleinen 7 ℳ.

Den Anfänger soweit mit der analytischen Geometrie der Ebene und des Raumes vertraut zu machen, daß er auf die Anwendungen und auf die höheren Teile der Geometrie genügend vorbereitet ist, ist der Zweck dieses knappen Lehrbuches der analytischen Geometrie.

LEHRBUCH DER ELEKTROTECHNIK

zum Gebrauche beim Unterricht und für das Selbststudium.

Von

Emil Stöckhardt,

Diplom-Ingenieur.

Mit mehreren Hundert Abbildungen.

gr. 8. 1901. geh. 6 ℳ, geb. in Ganzleinen 7 ℳ.

Eine ausgezeichnete Einführung in die angewandte Technik der Elektrizität.

PRAKTISCHER LEITFADEN

DER

GEWICHTSANALYSE

VON

DR. PHIL. PAUL JANNASCH
PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG

ZWEITE VERMEHRTE UND VERBESSERTE AUFLAGE

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN IM TEXT

LEIPZIG
VERLAG VON VEIT & COMP.
1904

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

© Fii A.P.B.

Vorwort zur ersten Auflage.

Dieses Buch soll nicht bloß ein gedrängter, die Laboratoriumspraxis des Studierenden unterstützender Grundriß, sondern ein wirklicher erprobter Arbeitsvermittler und -ratgeber sein, hervorgegangen aus meiner langjährigen sowohl wissenschaftlichen, wie pädagogischen und praktischen Tätigkeit. Neben einer möglichst ausgedehnten Berücksichtigung der gebräuchlichsten und bewährtesten Methoden kam es mir auch im besonderen auf eine vollständige Zusammenstellung und Anwendung meiner eigenen Methoden und analytischen Erfahrungen an zu ihrer weiteren Verbreitung und Ausbildung.

Eine speziell ausführliche Behandlung hat die Silikatanalyse erfahren als von hervorragender Bedeutung für den Mineralogen und Petrographen. Dagegen wurden alle in näherer Beziehung zur Gewichtsanalyse stehenden gasometrischen Verfahren, mit alleiniger Ausnahme der Bestimmung der Salpetersäure, nicht aufgenommen, da ich dieselben später zu einer selbständigen Abteilung vereinigen will.

Die verschiedenen Bestimmungen und Trennungen sind mit fortlaufenden römischen Zahlen und die wichtigsten von ihnen mit einem * versehen worden. Der griechische Buchstabe △ (*δείκνυμι*; demonstrare) ist für den Assistenten bestimmt und bedeutet „zu zeigen".

Ich bin mir wohl bewußt, wie vieles noch zu verbessern und zu ergänzen wäre, aber es hat mir auch niemals der gute Wille gefehlt, zur Erreichung des Vollkommneren eine jederzeit berufsfreudige und rastlose Tätigkeit walten zu lassen. Ebenso gern werde ich sachliche Wünsche und Belehrungen von meinen Kollegen entgegennehmen, um sie im Interesse späterer Erweiterungen des Ganzen mit zu verwerten.

Heidelberg, im November 1896.

P. Jannasch.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Die zweite Auflage erscheint in vielfach ergänzter und stark vermehrter Form. Es sind vor allem eine Menge neuer Methoden, im besondern die so wertvollen Hydroxylamin- und Hydrazinmethoden hinzugekommen und außerdem hat die Aufschließung der Silikate durch Borsäureanhydrid eine derartige Vereinfachung

und Sicherheit in der Ausführung gewonnen, daß nunmehr ihrer allgemeinen Einführung an Stelle der weit umständlicheren alten und deshalb weniger rationellen Methoden nichts mehr im Wege stehen dürfte.

Hinsichtlich der in meinem Buche gegebenen neueren und neuesten Methoden möchte ich hier ganz besonders betonen, daß es nicht möglich ist, eine Methode zum Zweck ihrer allgemeinsten Verwendbarkeit absolut genau und vollständig zu beschreiben, ebensowenig wie der Analytiker imstande ist, irgendwelche spätere notwendige Modifikation für spezielle Anwendungsfälle derselben vorauszusehen und zu -sagen. Aus diesem Grunde wende ich mich an meine chemischen Kollegen und Fachgenossen mit der dringenden Bitte, mir durch schriftliche oder mündliche Mitteilungen nähere Angaben über persönliche Erfahrungen bei der Anwendung meiner Methoden freundlichst machen zu wollen. Es wird das meine aufrichtigen und mühsamen Bestrebungen, zur Vereinfachung, Verbesserung und zum Fortschritt der Gewichtsanalyse beizutragen, wirksamer fördern als jeder unnütze und zwecklose, zumeist doch nur auf subjektive Anschauungen hinauslaufende öffentliche Widerspruch. Ich werde stets gern jede mir von anderer Seite zugehende wichtige neue Erfahrung im Interesse der Sache bei meinen Publikationen dankbar berücksichtigen.

Viele in meinen Leitfaden aufgenommene neue Methoden, wie die Hydroxylamin- und Hydrazinfällungen, konnte ich nur in ihrem Grundprinzip andeuten, weil ich dieselben demnächst in einer Reihe wissenschaftlicher Abhandlungen zu veröffentlichen beabsichtige und daselbst des Näheren beschreiben werde.

Entsprechend der Tendenz des Buches, wesentlich ein Führer in der praktischen Laboratoriumstätigkeit des Chemikers zu sein, habe ich vorläufig auf ein näheres Eingehen in die jetzt zu so hoher Bedeutung herangereiften physikalisch-chemischen Analysenverhältnisse noch verzichtet, hoffe aber in einer nächsten Auflage, besser orientiert und unterstützt darin durch eigene wissenschaftliche Forschungen, diese fühlbare Lücke in zweckdienlicher Art ebenfalls ausfüllen zu können. Jedem quantitativen Analytiker rate ich aber, Ostwalds ausgezeichnetes Werk „Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie", III. Aufl. Leipzig 1901, fleißig zu studieren, um in harmonischer Vereinigung von Theorie und Erfahrung praktische wie wissenschaftliche Erfolge zu erzielen.

Für die sorgfältige Herstellung eines vollständigen Registers bin ich Herrn Dr. H. Franzen zu großem Danke verpflichtet.

Heidelberg, im Oktober 1903.

P. Jannasch.

Inhalt.

Erster Abschnitt.

Bestimmung von Wasser, Säuren [HCl, H_2SO_4 und CO_2] und Metallen [Ba, Mg, Fe, Ca, Cr, K, Mn und Cu] in einfachen Salzen.

Seite

Chlorbarium = $BaCl_2 + 2H_2O$ 1
1. Wasserbestimmung 1
2. Bariumbestimmung 2
3. Chlorbestimmung 10
Magnesiumsulfat: $MgSO_4 + 7H_2O$ 12
1. Wasserbestimmung 12
2. Schwefelsäurebestimmung 12
3. Magnesiabestimmung 13
Eisenvitriol, $FeSO_4 + 7H_2O$ 14
1. Wasserbestimmung 14
2. Eisenoxydul- und Schwefelsäurebestimmung von derselben Substanzmenge 18
Wasserbestimmung in Gesteinen 20
Calciumkarbonat, $CaCO_3$ (isländ. Doppelspat) 21
1. Indirekte Bestimmung 21
a) Auf trockenem Wege 21
b) Auf nassem Wege 22
α) Kohlensäureapparat von Bunsen 22
β) Apparat von Geissler 23
2. Direkte Bestimmung der Kohlensäure 24
Bestimmung des Kalkes 27
Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure im Wasser . 28
Kaliumpyrochromat, $K_2Cr_2O_7$ 29
Mangansulfat, $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ 31
1. Die Wasserstoffsuperoxydmethode (Bestimmung des Wassers, des MnO und der SO_3 in ein und derselben abgewogenen Menge . . 31
2. Natriumkarbonatmethode 32
Kupfervitriol, $CuSO_4 + 5H_2O$ 33

Zweiter Abschnitt.

Bestimmung von Metallen in einfachen Legierungen. (Silbermünze, Messing und Argentan.)

Trennung von Silber und Kupfer 36
Messing 39
1. Die Schwefelwasserstoffmethode 39
2. Die Rhodanmethode 42
Argentan 44

Dritter Abschnitt.

Metallbestimmungen. — Trennungen der Schwefelammoniumgruppe (inklusive derjenigen des Kupfers).

Seite

Die Wasserstoffsuperoxydmethoden im Zusammenhang mit den älteren Trennungen 48
Darstellung von Mangan-Ammonsulfat 51
Einleitendes und Allgemeines zum Gebrauch der Wasserstoffsuperoxydmethoden 52

A. Trennungen in ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd.

Trennung von Mangan und Zink 54
Trennung von Mangan und Nickel 57

Trennung des Chroms von Mangan, Eisen und Aluminium.

1. Trennung von Mangan und Chrom 59
a) Die Fällung des Mangans unter den gewöhnlichen Verhältnissen 59
b) Die Fällung des Mangans unter Druck 60
2. Trennung von Eisen und Chrom 63
3. Trennung von Aluminium und Chrom 63
Trennung von Mangan und Kupfer 65
Trennung des Eisens von Kupfer, Zink und Nickel 68
Trennung von Eisen und Kobalt 69
Acetatmethode 71
1. Die Trennung des Eisens von Mangan und Zink 71
2. Eisen von Nickel 72
Das Bariumkarbonatverfahren 73

B. Trennungen in natronalkalischer Kaliumcyanidlösung.

1. Mangan von Kobalt 73
2. Mangan von Nickel 75
3. Mangan von Zink 76

Vierter Abschnitt.

Trennung der Schwefelwasserstoffgruppe von der Schwefelammoniumgruppe.

A. Arsengruppe.

1. Arsen von Kobalt 77
2. Arsen von Nickel 79
3. Trennung von Eisen und Arsen 79
4. Trennung von Mangan und Arsen 80

B. Die Trennung des Silbers von den anderen Metallen mit Salzsäure oder einer Chlornatriumlösung.

Silber von Mangan 83
Quecksilber von Mangan 83
Cadmium von Mangan 85
1. Wasserstoffsuperoxydmethode 85
2. Schwefelwasserstoffmethode 86

Die Trennung des Bleies von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe.

Seite
A. Die Schwefelsäuremethode 88
B. Die Wasserstoffsuperoxydmethode 88
1. Trennung von Blei und Zink 88
2. Blei von Nickel 89
3. Blei von Kobalt 90
C. Die Trennung des Bleies von der Ammonsulfidgruppe vermittelst Schwefelwasserstoffs in saurer Lösung 91

Die Trennung des Wismuts von der Ammonsulfidgruppe.

A. Die Wasserstoffsuperoxydmethode 91
1. Trennung von Wismut und Zink 91
2. Wismut und Nickel 93
3. Trennung von Wismut und Kobalt 93
B. Über die Trennung des Wismuts in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff 94
C. Die Trennung des Wismuts als basisches Nitrat oder Oxychlorid . 94

Metalltrennungen in der Kupfergruppe.

I. Quecksilber von den sämtlichen Metallen der Kupfergruppe . 95
II. Quecksilber von Silber 96
III. Quecksilber von Blei 96
1. Mit Wasserstoffsuperoxyd 96
2. Mit Schwefelsäure und Alkohol 97
3. Mit Cyankalium, das Quecksilber als Oxydsalz vorausgesetzt 97
IV. Quecksilber von Silber und Blei, das Quecksilber als Oxydsalz vorausgesetzt 98
V. Quecksilber von Kupfer und von Cadmium 98
1. Das Quecksilber ist als lösliches Oxydulsalz gegeben . . . 98
2. Das Quecksilber liegt in der Form von Oxyd vor 98
VI. Quecksilber von Wismut 99
VII. Silber von Blei 100
1. Durch Salzsäure 100
2. Durch Wasserstoffsuperoxyd 100
3. Durch Chromsäure 101
VIII. Silber von Wismut 101
1. Durch Wasserstoffsuperoxyd 101
2. Die Abscheidung des Wismuts als basisches Nitrat 101
IX. Blei von Wismut 102
Modifikation I 102
Modifikation II 102
X. Blei und Kupfer 103
1. Die Wasserstoffsuperoxydmethode 103
2. Die Schwefelsäurealkoholmethode 104
3. Die Chromatmethode 105
a) In ammoniakalischer Lösung 105
b) In essigsaurer Lösung 106
XI. Blei von Cadmium 107
1. Wasserstoffsuperoxydmethode 107
2. Mit Schwefelsäure und Alkohol 107
XII. Wismut von Kupfer 107
1. Fällung des Wismuts in der Kälte 107
2. Fällung des Wismuts unter gleichzeitiger Anwendung von Wärme 109

Seite

a) Erhitzung des Wismuthyperoxydhydrats ohne Gegenwart von Hydroxylamin 109
b) Die Fällung des Wismuts bei gleichzeitiger Gegenwart von Hydroxylamin 109
XIII. Wismut von Cadmium 110
XIV. Kupfer von Cadmium 111
1. Cyankaliumverfahren 111
2. Die Hofmannsche Methode 111

Trennungen der Kupfergruppe von der Arsengruppe.

I. Blei und Antimon 112
II. Trennung von Kupfer und Arsen (Hydrazinmethode) 114
III. Kupfer und Zink 115
IV. Trennung von Kupfer und Aluminium (Hydrazinmethode) . . 116
V. Kupfer und Zinn (Bronze) 116
1. Verfahren 116
2. Verfahren 117
Trennung von Kupfer und Zinn (Hydrazinmethode) 117

Bestimmungen und Trennungen in der Arsengruppe.

I. Bestimmung des Zinns in ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd 119
II. Die Wägung des Antimons als Sb_2S_3 und als SbO_2 120
III. Die Wägung des Arsens als $Mg_2As_2O_7$ und als As_2S_3 120
IV. Arsen von Antimon 120
1. Lösungsmethode 120
2. Verflüchtigungsmethode 120
V. Arsen von Zinn 120
VI. Antimon von Zinn 120
1. Oxalsäuremethode 120
2. Die Natronschmelze 122

Die Trennung des Quecksilbers von der Kupfer- und Arsengruppe auf trockenem Wege (Glühen im Sauerstoffstrome).

A. Die Trennungen von den Metallen der Kupfergruppe . . . 124
Quecksilber von Kupfer 124
B. Die Trennungen von den Metallen der Arsengruppe . . . 125
I. Quecksilber von Zinn 125
II. Quecksilber von Antimon 127
III. Quecksilber von Arsen 129

Fünfter Abschnitt.

Die Hydroxylamin- und Hydrazinmethoden.

A. Die Trennung des Quecksilbers von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe

1. Trennung von Quecksilber und Kupfer 132
2. Trennung von Quecksilber und Wismut 133
3. Trennung von Quecksilber und Blei 134
4. Trennung von Quecksilber und Cadmium 134
5. Trennung von Quecksilber und Arsen 134
6. Trennung von Quecksilber und Antimon 135
7. Trennung von Quecksilber und Zinn 135

Seite
8. Trennung von Quecksilber und Molybdän 135
9. Trennung von Quecksilber und Wolfram 136

B. Die Trennungen des Quecksilbers von der Schwefelammoniumgruppe.

10. Trennung von Quecksilber und Aluminium 137
11. Trennung von Quecksilber und Chrom 137
12. Trennung von Quecksilber und Eisen 138
13. Trennung von Quecksilber und Mangan 138
14. Trennung von Quecksilber und Kobalt 139
15. Trennung von Quecksilber und Nickel 140
16. Trennung von Quecksilber und Uran 140
Nachwort 141

C. Fällung des Selens und des Tellurs durch Hydroxylamin bezw. Hydrazin.

I. Trennung des Selens und Tellurs von Säuren.

1. Trennung von Selensäure und Schwefelsäure 143
2. Trennung von Selensäure und Phosphorsäure 144
3. Trennung von Tellursäure und Schwefelsäure 144
4. Trennung von Tellursäure und Phosphorsäure 144
5. Trennung von Selen und Tellur 145

II. Trennungen durch Hydrazin bezw. Hydroxylamin.

1. Trennung von Kupfer und Zink 147
2. Trennung von Kupfer und Aluminium 147
3. Trennung von Kupfer und Arsen 147
4. Trennung von Kupfer und Zinn 147
5. Ergänzung zur Bronzeanalyse 147
Alleinige Fällung des Eisens bei Gegenwart von Hydroxylaminchlorid 148
6. Trennung des Eisens von Mangan 149
7. Trennung des Eisens von Magnesium 150
8. Alleinige Bestimmung des Aluminiums bei Gegenwart von Hydroxylaminchlorid 150
9. Trennung des Aluminiums von Mangan 151
10. Trennung des Aluminiums von Zink 152
11. Trennung des Aluminiums von Nickel 152
12. Trennung des Aluminiums von Magnesium 153
13. Alleinige Chromfällung mit viel überschüssigem Ammoniak bei Gegenwart von Hydroxylamin 153
14. Trennung des Chroms von Mangan 154
15. Trennung des Chroms von Zink 155
16. Trennung des Chroms von Nickel 155
17. Trennung des Chroms von Magnesium 156
18. Trennung des Aluminiums von Kupfer 156
19. Trennung von Chrom und Kupfer 157
20. Trennung von Kupfer und Eisen 159
21. Trennung von Eisen und Zink 160
Verhalten von Thorium und Uran gegen Hydroxylamin 161
22. Fällungen des Thoriums bei Gegenwart von Hydroxylaminchlorhydrat 161
23. Trennung des Thoriums von Uran 162
24. Trennung von Eisen und Uran 162
25. Bestimmung des Wolframs mittelst Hydrazinchlorid und Salzsäure 163
26. Fällung des Platins durch Hydrazin 165

Seite
27. Trennung von Platin und Barium 166
28. Trennung von Platin und Magnesium 166
29. Trennung des Platins von Mangan 166
30. Trennung des Platins von Nickel 166
31. Trennung des Platins von Kupfer 167
32. Trennung des Platins von Wolfram 167
33. Quantitative Ausscheidung des Goldes 167
34. Quantitative Fällung des Palladiums 168
A. Darstellung von reinem Palladium nach den Angaben in der Literatur 168
B. Bestimmung des Palladiums mit Hydrazinsulfat 168
35. Trennung von Palladium und Kalium 171
36. Trennung von Palladium und Natrium 172
37. Trennung von Palladium und Magnesium 172
38. Trennung von Palladium und Zink 173
39. Trennung von Palladium und Eisen 174
40—52. Trennungen des Palladiums etc. 174
Nachträge zu den Wasserstoffsuperoxydmethoden 175
Trennung des Eisens von Uran 176

Metalltrennungen mit Ammoniumpersulfat.

1. Darstellung von reinem Ammonpersulfat 179
2. Allgemeines 180
3. Fällung des Mangans durch Ammonpersulfat bei Gegenwart von Ammoniak 181
4. Trennung des Mangans von Kupfer 182
5. Trennung des Mangans von Zink 183
6. Trennung des Chroms von Aluminium 184
7. Trennung des Chroms von Eisen 185
8. Trennung des Chroms von Mangan 186
9. Trennung des Chroms von Nickel 186
10. Trennung des Chroms von Zink 186

Sechster Abschnitt.

Analyse der Sulfide (Arsenide).

Analyse der Sulfide.

A. Durch Glühen in einem Sauerstoffstrome.

I. Pyrit 190
II. Zinkblende 191
III. Kupferkies 192
IV. Zinnober 194
V. Analyse von käuflichem, kristallisiertem Zinnsulfür 200
VI. Analyse von käuflichem Mussivgold (SnS_2) 200
VII. Analyse von Realgar und Auripigment 200
VIII. Analyse von Molybdänglanz 201

B. Durch anfängliches Glühen im Sauerstoffstrome und darauffolgendes Erhitzen in einem Salzsäurestrome.

I. Arsenkies 202
II. Kobaltglanz 206
Kobalt von Nickel 207
1. Trennung in schwach essigsaurer Lösung durch Kaliumnitrit 207
2. Die Cyankaliummethode 209

Seite
3. Das Quecksilberoxydverfahren 209
4. Fällung des Kobalts als Kobalti-Nitroso-β-Naphtol 210
5. Ausschüttelung der Kobalt-Nickel-Alkali-Rhodanid-Lösung . . 210

C. Durch Schmelzen mit Soda und Salpeter.

Pyrit nach der Methode von Fresenius 210

D. Auf nassem Wege, durch Lösen derselben.

I. Pyrit 212
II. Zinkblende 212
III. Bleiglanz 214

E. Auf nassem Wege im Kohlensäurestrome.

Siebenter Abschnitt.

Bestimmungen und Trennungen im Bromstrome.

I. Bestimmung des Schwefels.

1. Bleiglanz = PbS 219
2. Bournonit etc. 223

II. Trennungen im Bromstrome.

A. Natürliche Sulfide 224
1. Bournonit 224
Anhang. Analyse des Bournonits auf flüssigem Wege 229
2. Rotgültigerz 231
3. Ullmannit NiSbS oder $NiSb_2 + NiS_2$ 233
4. Fahlerz 234
Behandlung der Kupfer-Eisenlösung 235
5. Grauspießglanz (Antimonglanz) = Sb_2S_3 236
6. Arsenkies = FeSAs oder $FeS_2 + FeAs_2$ 236
6. Kobaltglanz = Co(Fe)AsS oder $CoS_2 + CoAs_2$ 237
8. Gemische von Arsen-Thallium-Sulfiden 239
9. Trennung des Selens und Tellurs von Metallen 240
B. Künstlich gewonnene Sulfide 242
a) Metalltrennungen durch Erhitzen der mit Schwefelwasserstoff gefällten Sulfide im Bromstrome 242
α) Sammlung des Sulfidgemenges auf einem gewogenen Filter, Bromierung der Trockensubstanz unter Zurückwägung des Filters mit Rest 242
1. Wismut und Blei 242
β) Sammlung des Sulfidgemenges auf einem nicht gewogenen Filter und Veraschung desselben im Apparate selbst . . 246
2. Wismut und Cadmium 247
b) Direkte Sulfurierung des Analysenmaterials durch Zusammenschmelzen mit Schwefel oder mit Jodschwefel in einem trocknen Schwefelwasserstoffstrome 248
3. Zinn und Blei 249
4. Trennung von Zinn und Kupfer 250
5. Antimon und Blei 251
6. Antimon und Kupfer 252
7. Woodsches Metall 253
I. Direkte Trennung von Zinn und Wismut 254
II. Die Lösungstrennung von Wismut und Zinn 255

Nachträge zur Bromstrommethode.

Seite
1. Trennung von Wismut und Kupfer 256
2. Die direkte Sulfurierung und Trennung von Wismut und Zinn . . 257
3. Trennung des Quecksilbers von Kupfer und von Cadmium . . . 260
a) Trennung des Quecksilbers von Kupfer 260
b) Trennung des Quecksilbers von Cadmium 262

III. Metalltrennungen im Salzsäurestrome.

A. Auf trockenem Wege.

I. Arsentrennungen 263
1. Arsen und Blei 263
2. Arsen und Kupfer 264
3. Arsen und Eisen 266
II. Zinntrennungen 267
1. Zinn und Blei 267
2. Zinn und Kupfer 268
3. Zinn und Eisen 269
III. Wismuttrennungen 270
1. Vorversuch 270
2. Trennung von Wismut und Blei 271
3. Trennung von Wismut und Kupfer 271
4. Trennung von Wismut und Kobalt 272
5. Trennung von Wismut und Nickel 273
IV. Trennungen im Schwefligsäurestrome 273
1. Trennung von Selen und Kupfer 275
2. Trennung von Selen und Wismut 276
3. Trennung von Selen und Silber 277
4. Trennung von Selen und Blei 277
5. Trennung von Selen und Zinn 277
6. Trennung von Selen und Cadmium 278

B. Auf flüssigem Wege.

1. Arsen und Antimon 279
2. Arsen und Zinn 280
3. Arsen, Antimon und Zinn 281

Achter Abschnitt.

Die Silikatanalyse.

Analyse der Zeolithe 282
Unmittelbare Aufschließung durch Salzsäure 282
Bestimmung des Wassers 285
1. Die Gesamtmenge Wasser 285
2. Kristall- und Konstitutionswasser 285

Die alkalischen Erden.

I. Trennung von Barium, Strontium und Calcium 287
1. Die Ammonchromatmethode 287
2. Die Ätheralkoholmethode 289
II. Barium und Calcium 290
III. Strontium und Calcium 290
IV. Trennung des Magnesiums von den alkalischen Erden 291
V. Magnesium von Barium 291

Seite

VI. Magnesium von Strontium 291
VII. Magnesium von Calcium 292
Aufschließung geschmolzener Silikate mit Salzsäure 292
Aufschließung der Silikate unter Druck 293
1. Durch Salzsäure 293
I. Chromeisenerz von Baltimore 296
II. Chromeisenerz von Frankenstein in Schlesien 296
III. Chromeisenerz von Orsova 296
IV. Einzelne Chromeisensteinkriställchen (aus Chromeisensteinsand) von Maryland 297
2. Durch Schwefelsäure 298
Aufschließung der Silikate durch Schmelzmittel 298
Aufschließung der Silikate durch Borsäureanhydrid 299
I. Die Ausführung der Kieselsäurebestimmung an einer Reihe instruktiver Beispiele erläutert 307
Bestimmung von Fe, Al, Ca, Mg, K und Na 309
Trennung von Tonerde, Eisenoxyd und Titansäure (unter Berücksichtigung geringer Beimengungen an Phosphorsäure, Magnesia und Kalk 311
Bestimmung von Lithium neben Kalium und Natrium 326
1. Extraktionsmethode mit Ätheralkohol 326
2. Wägung des Lithiums als Phosphat 327
I. Trennung eines Gemenges von KCl, NaCl und NH_4Cl 328
II. Trennung eines Gemenges von NaCl + NH_4Cl 328
III. Trennung eines Gemenges von KCl + NH_4Cl 328
Aufschließung der Mineralien der Andalusitgruppe und der Topase 330
1. Die Aufschließung des Disthens 330
2. Die Aufschließung des Topases 332
Aufschluß mit Soda 335
Aufschluß mit einem Gemisch von Flußsäure und Schwefelsäure 338
Aufschließung mit Ammoniumfluorid, im besonderen für die Mineralien der Andalusitgruppe 340
Überführung von Sulfaten in Chloride durch Schmelzen derselben mit B_2O_3 und seine nachherige Vertreibung als Borsäuremethyläther 341
Aufschließung der Silikate durch Bleikarbonat, Bleioxyd und Wismutoxyd 342
Chromeisenstein 347
Zusammenstellung der Resultate 352
Bestimmung des Wassers in Silikaten, welche dasselbe erst bei sehr hohen Glühtemperaturen vollständig abgeben, wie Turmalin, Vesuvian u. s. f. Dieselben dürfen auch gewisse Quantitäten Flur enthalten. Gleichzeitig ist die nachfolgende Boraxmethode allgemein anwendbar 353
Modifikation der vorausstehenden Methode für den Fall, daß die zur Analyse vorliegende Substanz zu noch weiteren Bestimmungen benutzt werden soll (gleichfalls allgemein anwendbar) 356
Die Bleioxydmethode 357
Bestimmung des Wassers in hygroskopischen Substanzen (allgemeine Methode) 360
Bestimmung der Phosphorsäure 363
1. Molybdänlösung 363
2. Verdünnte Mo-Lösung 363
3. Ammonnitratlösung 363
4. Magnesiummixtur 363
5. Zitronensäurelösung 363

Seite

6. Ammonzitratlösung zur Bestimmung der löslichen Phosphorsäure 364
a) Wagners Lösung 364
b) Petermanns Lösung 364
I. Die direkte Ausfällung als Ammonmagnesiumphosphat 364
II. Die Molybdänmethode 364
III. Die Zitratmethode 366
IV. Bestimmung der löslichen Phosphorsäure 367
a) Nach Wagner 367
b) Nach Petermann 367
Abscheidung der bei der Mo-Methode in Lösung gebliebenen Basen 367
Bestimmung der Phosphorsäure in den Silikaten 368
Apatit 368
Beispiel mit der Berechnung der Formel 371
Borsäurebestimmung 372
I. Methode von Gooch und Rosenbladt durch Verflüchtigung derselben als Borsäuremethyläther 372
II. Die Magnesiumboratmethode 373
Bestimmung der Borsäure aus der Differenz 376
Bestimmung der Borsäure bei Abwesenheit von Kieselsäure . . 377
Fluorbestimmung 378
Bestimmung des Eisenoxyduls 379
Bestimmung des Schwefels (Pyrits, Markasits, der Schwefelsäure im Nosean etc. 382
1. Die Schmelzmethode mit Soda und Salpeter 382
2. Die Lösungsmethode 382
Bestimmung des Chlors 383
1. Salpetersäureextrakt 383
2. Die Potasche- resp. Sodaschmelze 383

Neunter Abschnitt.

Die Bestimmung und Trennung der Halogene.

I. Bestimmung des Chlors 384
II. Bestimmung des Broms 384
III. Bestimmung des Jods 385

Trennungen von Chlor, Brom und Jod.

Fällungsanalysen 387
I. Jod von Chlor 387
1. Vollständige direkte Fällungsanalyse 387
a) Die Palladiummethode 387
b) Die Thalliummethode 387
c) Die Ammoniakmethode 389
2. Direkte Fällung in Verbindung mit der Bestimmungsmethode aus der Differenz 390
II. Jod von Brom 390
1. Das reine direkte Fällungsverfahren 390
2. Direkte Fällung in Verbindung mit der Bestimmungsmethode aus der Differenz 390
Die mittelbare oder indirekte Bestimmung des Chlors neben Brom oder neben Jod 391
Ausführung der Methode 391
I. Modifikation 391
II. Modifikation 391

Seite

Berechnung. A. Atomgewichte. B. Molekulargewichte. C. Molekulargewichtsdifferenzen 392
Bestimmung von Chlor und Brom neben Jod nach Gooch (das Austreibungsverfahren in Verbindung mit der Fällungsmethode . 392

Direkte Trennung von Jod, Brom und Chlor.

A. Die Essigsäuremethode 393
Bestimmung des Bromgehaltes natürlicher Salzsoolen und damit zusammenhängender Laugen 398
I. Kreuznacher Mutterlauge 398
II. Mutterlauge aus Dürkheim in der Rheinpfalz 399
III. Mutterlauge aus Bad Nauheim 400
IV. Direkte Bestimmung des Jods in der Kreuznacher Mutterlauge . 400
B. Die Phosphorsäuremethode 401

Anhang.

I. Über die quantitative Bestimmung der Blausäure durch Destillation 404
II. Über die Reduktion der Alkalichlorate, Bromate und Jodate zu Halogeniden 405
1. Analyse von Kaliumchlorat 405
2. Analyse von Kaliumjodat 406
3. Kaliumbromat 406
4. Reduktionen mit Hydroxylaminsulfat 406
a) In saurer Lösung 406
b) In ammoniakalischer Lösung 406
1. Bromsaures Kalium 406
2. Jodsaures Kalium 407
III. und IV. 407
V. Über die direkte Trennung und quantitative Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen 407
Bestimmung des Fluors 409
1. Kryolith von Grönland 415
2. Flußspat von Freiberg i. S. 417
Bestimmung des Stickstoffs in stickstoffhaltigen Verbindungen und Gemischen 418
Die Kjeldahlsche Methode 418
Die Reagentienlösungen 418
I. Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen 418
II. Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten 419
Nachschrift 420
1. Gewöhnliches Verfahren 421
2. Modifikation nach Gunning 421
Bestimmung der Salpetersäure 422
I. Freie Salpetersäure 422
II. Nitrate 422
Die volumetrische Bestimmung der Salpetersäure nach Schulze-Tiemann 422
Indirekte Methode zur quantitativen Bestimmung zweier Verbindungen nebeneinander 425
Berechnung der indirekten Analysen 426
Trennung des Berylliums von Eisen und Aluminium 428
Trennung von Uran und Eisen (altes Verfahren) 429
Trennung von Titan und Zirkon 429
Trennung von Zirkon und Thorium 430
Gewinnung und Reinigung von Analysenmaterial mit Zuhilfenahme spezifisch sehr schwerer Lösungen 431

Seite
Analyse von Vanadinit 432
Analyse des gelben und roten Blutlaugensalzes 433
Analyse von Berliner Blau 434
Analyse eines Ceylon-Graphits 434
Aufschließung durch Borsäureanhydrid 434
Analyse von kakodylsaurem Eisen 435
Nachweis minimaler Quecksilbermengen in der Augenkammerflüssigkeit als HgJ_2 436

Anhang.

I. Zurückweisung 436
II. Die H_2O-Bestimmung in hygroskopischen Verbindungen . . . 437
III. Über die quantitative Bestimmung des Tellurs durch Hydrazin und dessen Salze 438
IV. und V. Cr-Fällung und Destillationstemperatur von $AsCl_3$ . . 439
VI. Über die Fällung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen . 439
VII. und VIII. Supplement zur B_2O_3-Methode 440
IX. Einiges über Luftversuche 441
1. Löslichkeit 441
2. Die einfache und die doppelte Fällung eines Niederschlages . 442
3. Lösungstrennung und physikalische Trennung 443
4. Das Arbeiten mit minimalen Mengen 443
Tabelle der Atomgewichte 444
Didaktische Atomgewichte 445
Bisher gebräuchliche Atomgewichte 446
Register 447

Erster Abschnitt.

Bestimmung von Wasser, Säuren [HCl, H_2SO_4 und CO_2] und Metallen [Ba, Mg, Fe, Ca, Cr, K, Mn und Cu] in einfachen Salzen.

Chlorbarium = $BaCl_2 + 2H_2O$ [I].*

1. Wasserbestimmung. Man glüht einen kleineren Porzellantiegel mit Deckel über einer farblosen Bunsenflamme 10—15 Minuten lang aus, läßt ihn zuerst auf dem Stativ etwas und darauf noch 100—150° warm in einem mit Stangenkalistücken beschickten Exsikkator vollständig erkalten, wozu mindestens $^1/_2$ Stunde erforderlich ist. In den nunmehr genau tarierten Tiegel gibt man 0·75—1 g der zuvor im Porzellanmörser gröblich zerstoßenen Substanz, wägt wiederum genau und erhitzt alsdann bis zur Gewichtskonstanz mit einer höchstens 3 cm hohen Gasflamme, indem man ihr den auf einem verschiebbaren Eisenringe im Tondreieck ruhenden Tiegel allmählich aus größerer Entfernung solange nähert, bis die Flammenspitze den Tiegelboden eben berührt. Diese Operation dauert ungefähr 25—30 Minuten. Jetzt läßt man den Tiegel wieder im Exsikkator erkalten und wägt, worauf man diesen Trockenrückstand von neuem 10 Minuten wie früher erhitzt u. s. f. bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt. Die Differenz aus der ersten und letzten Wägung ist gleich der in der Substanz vorhandenen Wassermenge.

Beispiel. 0·9102 g angewandte Substanz gaben = 0·1348 g Glühverlust = 14·81 % [0·9102 : 0·1348 = 100 : x]; berechnet = 0·1343 g H_2O [$BaCl_2 \cdot 2H_2O : 2H_2O = 0·9102 : x$] = 14·75 % [$BaCl_2 \cdot 2H_2O : 2H_2O = 100 : x$ oder 0·9102 : 0·1343 = 100 : x].

Anm. 1. Die Füllung transportabler Exsikkatoren (Handexsikkatoren) mit Kali- oder scharf trockenen Chlorcalciumstücken ist derjenigen mit konz. Schwefelsäure vorzuziehen, da bei unvorsichtigem Tragen der Gefäße leicht etwas Säure an den Tiegel spritzt, resp. Spuren von Anhydriddämpfen oder schwefliger Säure in den Luftraum gelangen können. Empfehlenswert ist die nachstehende Form derselben. Als Tiegelhalter legt man entweder ein sauberes Ton- oder Metalldreieck in dieselben hinein oder ein Drahtnetz, worauf ein Porzellanständer mit zwei bis drei verschieden großen Rundlöchern zu stehen kommt. Ein vortreffliches Einfettungsmittel für die

Deckel ist ein Gemisch von 3 Teilen Vaseline mit 2 Teilen gelbem Bienenwachs, welche man in einer Schale zusammenschmilzt (Wasserbad) und danach auf kaltem Wasser unter fortwährendem Rühren wieder erstarren läßt. Um den Eintritt feuchter und kohlensäurehaltiger Luft in die Apparate zu verhindern, versieht man sie mit einem seitlichen Tubus zur Aufnahme eines Natronkalkrohres (Figur 2). Derselbe dient gleichzeitig zu etwa

Figur 1.

Figur 2.

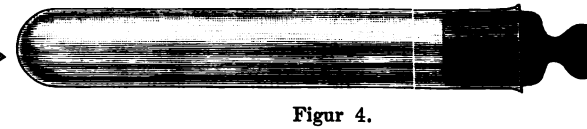
erforderlichen Evakuierungen vor der Saugpumpe. Die Technik des Gebrauches ist kurz die folgende: Man faßt den noch heißen Tiegeldeckel mit einer Tiegelzange aus Nickel oder Aluminium, legt ihn in die fettfrei zu haltende Höhlung der umgekehrten Exsikkatorbedeckung, stellt nun den Tiegel über das Kali, bedeckt ihn wieder vollständig und schließt den Exsikkator.

Anm. 2. Die zu den Analysen nötigen Quantitäten wägt man sich (Zeitersparnis halber und um die feinen Wagen zu schonen) vor ihrer Genauwägung annähernd auf einer besonderen Handwage (einer sog. Apothekerwage mit Horn- oder Glasschalen etc.) ab, als Unterlage für die Substanz kartenblattgroßes glattes Schreibpapier, Uhrschälchen etc. benutzend.

Anm. 3. Glüht man die Bariumchloridkristalle zu stark und zu lange, so entweicht gleichzeitig etwas Chlor und die Bestimmung liefert ein zu hohes Resultat.

2. Bariumbestimmung. Man gibt in das Wägegläschen[1] (Figur 3 oder 4) annähernd 0·75 g reine, völlig lufttrockene (S. 285) Barium-

Figur 3.



Figur 4.

chloridkristalle und wägt jetzt das ganze genau ab. Alsdann wird der Inhalt des Gläschens in ein wenigstens 200 ccm

[1] Diese Form der Abwägung ist ihrer Einfachheit und Sicherheit wegen der zwischen Uhrschälchen vorzuziehen, besonders wenn die abge-

fassendes Becherglas gebracht, inkl. der etwa am Rande haften bleibenden Partikelchen (mit Federfahne oder Pinsel hinzuzustäuben), und das bis auf geringe Spuren entleerte wieder verschlossene Röhrchen zurückgewogen. Die Differenz aus den beiden Wägungen zeigt die zur Analyse genommene Substanzmenge an (Wägung aus der Differenz).[1] Zu dem im Becherglase befindlichen Salz gießt man nun aus einem graduierten Zylinder 100 ccm Wasser und 5 ccm verdünnte Salzsäure (1:3), bedeckt mit einer großen Uhrschale und erhitzt auf dem Drahtnetz[2] zum Sieden, um aus dieser Flüssigkeit dnrch vorsichtigen Zusatz von verdünnter, ebenfalls kochender Schwefelsäure das Barium als Bariumsulfat zu fällen. Zum Aufkochen und Zusetzen der Schwefelsäure benutzt man zweckmäßig ein hohes, weites, mit Ausgußlippe versehenes Proberohr. Auf diese Weise gefällt, scheidet sich das Bariumsulfat schön kristallinisch aus, lagert sich fast momentan ab und läuft niemals trübe durch das Filter. Außerdem gestattet die völlig geklärte Lösung eine sofortige und sichere Probe auf Ausgefälltsein. Für 1 g angewandtes Bariumchlorid genügen 3—5 ccm Schwefelsäure 1:4 (ca. 1—1·5 g H_2SO_4),[3] welche man zweckmäßig vor dem Kochen mit dem drei- bis fünffachen Volumen Wasser verdünnt, vollständig (Theorie = 0·44 g H_2SO_4). Nach dem völligen Erkalten der Flüssigkeit fettet man 3—5 cm des Becherglasrandes vorschriftsmäßig an △ und gießt zunächst vorsichtig die klare Flüssigkeit an einem Glasstabe herunter auf ein kunstgerecht eingesetztes Filter △, den Glasstab anfänglich tief in den Trichter hineinhaltend und entsprechend der Auffüllung des Filters wieder emporhebend, um so jedes Spritzen der Lösung zu verhüten. Auf das rückständige Sulfat bringt man nochmals

---

wogene Substanz einige Zeit unverarbeitet liegen bleibt und nun leichter Veränderungen und dem mechanischen Anhaften ausgesetzt ist.

Die Wägegläschen mit übergreifenden Stöpseln (Figur 3), von meinem Schüler Dr. GUTTMANN angegeben, sind schon seit mehr als zwei Jahren bei uns im Gebrauch und als sehr praktisch zu bezeichnen, denn man ist niemals genötigt, den Rand nach erfolgtem Ausschütten der Substanz mit der Federfahne nachzusäubern.

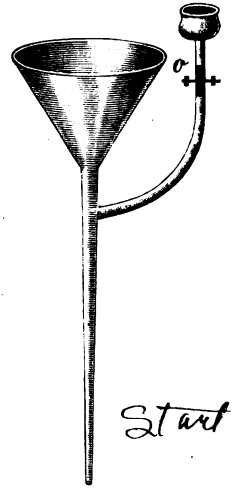
[1] Wozu auch die Gefäßform Figur 27 S. 197 (verschmälert und verkürzt) vorzüglich geeignet ist.

[2] Spez. Gew. = 1·215 = 29%. Aus Kupfer-, schwer schmelzbarem Messingdraht oder vernickeltem Eisendraht. Am besten sind solche mit einer Asbestfaserneinlage in der Mitte.

[3] Spez. Gew. = 1·215 = 29%.

eine niedrige Schicht heißes Wasser und befördert nunmehr den ganzen Niederschlag unter Umschwenken und Nachspülungen auf das Filter, während die letzten Reste davon mit Zuhilfenahme einer elastischen Federfahne[1] vom Glase abgelöst und am Ende durch den Waschflaschenstrahl unter Schräghaltung des Gefäßes über dem Trichter vollständig herausgespritzt werden △.

Ein rationelles Filtrieren und Auswaschen ist in erster Linie abhängig von der normalen Beschaffenheit der Trichter. Ein guter Trichter muß genau 60° zu seinem Perpendikel geneigt sein und einen recht langen, desgleichen nicht zu weiten, unten horizontal (nicht schräg) abgeschnittenen Stiel besitzen und zwar in seiner ganzen Ausdehnung gleich weit, also oben nicht breiter resp. ausgeschweift.[2] Durch einen solchen Trichter läuft das aufgegossene Wasser im Strahl, erfüllt unmittelbar die ganze Röhre und hält sich in letzterer ohne abzufließen. Einen besonderen Vorteil gewährt es, wenn noch ein Stück gleichweite Glasröhre an den Trichterstiel angeschmolzen wird, so daß dieser nunmehr eine Länge von 30—31 cm hat; auch wirken durch Kautschukschlauch am Trichterrohr befestigte, mit schleifenförmigen Umbiegungen versehene Filtrierröhren sehr förderlich.



Figur 5.

Zum Nachfüllen des entleerten Trichterrohrs kann man sich zweckmäßig der in Figur 5 illustrierten Einrichtung bedienen.

Was die zu benutzende Filtergröße betrifft, so gilt im allgemeinen die Regel, dieselbe derart auszuwählen, daß das Filter höchstens zu ein Drittel bis zur Hälfte mit Niederschlag angefüllt ist, damit es nicht an genügendem Raum für die Auswaschflüssigkeiten und die Auswaschoperationen mangelt. Der Filterrand muß wenigstens

[1] Mit Kautschukschlauchenden versehene Glasstäbe und ähnliche vorgeschlagene Einrichtungen benutzen wir niemals, weil sich feine Niederschlagsteilchen durch Reiben und Druck der Kautschukmasse assimilieren und so der Analyse verloren gehen, außerdem aber auch Filtrierflüssigkeit zwischen Glas und Kautschuk eindringt.

[2] Die durchschnittlichen Stiellängen sollen 9—12 cm und die bezügl. lichten Weiten 4—5 mm betragen.

5 mm von dem Trichterrand entfernt sein, und vollkommen unstatthaft ist ein über den letzteren hinausstehendes Filter. Bei dem Auswaschen spritze man möglichst den Niederschlag auf dem Filterboden zusammen, lasse die Waschflüssigkeit jedesmal vollständig ablaufen, bis die Oberfläche nicht mehr spiegelt, und gehe dann mit dem Strahl in Spiralwindungen nach oben und am Schluß regelmäßig außerhalb des ganzen Papierrandes herum, denn gerade hier werden gern infolge von Kapillaritätswirkungen die in Lösung befindlichen Stoffe hartnäckig zurückgehalten. Der Trichterstiel reiche nicht zu tief in das Filtratgefäß hinab und liege nicht fest der Gefäßwand an, damit nicht die Rohrflüssigkeit nachgesaugt wird, sondern befinde sich nur in unmittelbarer Nähe der Glas- oder Porzellanfläche; was ebenfalls das Herausspringen von Tropfen sicher verhütet, da dieselben unten angelangt sowohl die Flüssigkeit wie die Gefäßwand berühren. Zur Erkennung, ob die Auswaschung beendet ist, dienen entweder bestimmte empfindliche Reaktionserscheinungen (Lackmus und Kurkumapapier, Chlor mit Silberlösung, Kupfer mit Kaliumferrocyanür u. s. f.), welche man teils in kurzen und engen Eprouvetten, teils auf Fließpapier anstellt, oder Verdampfungen eines Probetropfens auf blankem Platinblech bis zur Rückstandslosigkeit, wozu sich am allerbesten der Hohlraum eines Platindeckels eignet. Legt man diesen hierzu auf ein Asbestdrahtnetz, stellt sodann ein kleines Flämmchen unter die Lippe desselben und bläst bei beginnender Bläschenbildung kontinuierlich darüber, so erfolgt die Verdunstung der Flüssigkeit ohne jedes Spritzen. Besagte Probe (im folgenden stets als Platinprobe bezeichnet) läßt an Empfindlichkeit nichts zu wünschen übrig und ist zuverlässiger als eine Reaktionserscheinung, die bei starker Verdünnung nicht sofort eintritt. Nur prüft man die zur Verwendung gelangenden Auswaschflüssigkeiten selbst genau in der gleichen Weise, da sie häufig auch minimale Rückstände hinterlassen. Enthält eine Waschlösung fixe Salze, so kann selbstverständlich nur eine Reaktion benutzt werden, oder man hält sich an die jeweilig gesammelten Erfahrungen, nach denen ein 10-, 15- bis 20maliges Auswaschen genügt. Bei längerem Stehenlassen werden sowohl Trichter wie Filtratgefäß mit Uhrschalen bedeckt, die untere mit einem für das Trichterrohr bestimmten Ausschnitt versehen. Hinsichtlich der Anwendung der Saugpumpe während des Filtrierens lassen

sich durchaus keine allgemein gültigen Angaben machen. Die Benutzung der Pumpe, die Stärke des Saugens u. s. f. richten sich nur nach der Natur des vorliegenden Niederschlags. Alles in allem soll man bei einem genauen und sauberen Arbeiten so selten wie möglich saugen: kristallinische resp. körnige Niederschläge, wie Bariumsulfat, Calciumoxalat, Mangankarbonat etc., genau nach Vorschrift gefällt und weiter behandelt, filtrieren an und für sich so rasch, daß man gern die gerade durch Saugen erzeugte Gefahr trüber Filtrate umgeht, ganz abgesehen von der Ersparung der Saugvorrichtung. Andererseits sind die schleimigen und flockigen Niederschläge ganz und gar nicht zum Absaugen geeignet, weil sich dadurch Kanäle, bei denen die Auswaschflüssigkeit wirkungslos vorbeiläuft, und endlich ganz undurchdringliche pastenartige Massen bilden. Auch laufen solche Fällungen hierbei am Schlusse regelmäßig trübe durch und absorbieren zudem Kohlensäure, wodurch sich dem Niederschlag beispielsweise Calciumkarbonat beimengt (vgl. Trennung von Eisen, Aluminium, Calcium und Magnesium bei der Silikatanalyse). Vorteile bietet aber das Saugen bei dem Abfiltrieren alkoholischer Flüssigkeiten (z. B. Kaliumplatinchlorid, Bleisulfat, Barium- und Strontiumnitrat), desgl. für die phosphorsaure Ammonmagnesia (nur ganz schwach saugen) etc. Es muß nach dem Gesagten der Erfahrung und dem sachverständigen Urteile des Analytikers überlassen bleiben, wo und wie mit wirklichem Nutzen (aber nicht auf Kosten der Genauigkeit!) die Anwendung der Wasserstrahlpumpe geboten erscheint.

Zum Filtrieren unter Druck[1] benutzt man Kolben oder Erlenmeyer-Gläser aus starkem Glase, wie sie die Figuren 6, 7 u. 8 zeigen. Die mit besonderen angeschmolzenen Röhren versehenen Erlenmeyer-Kolben heißen Saugflaschen (Figur 8). In dem Trichter befindet sich ein aus Platindraht geformter, an der Spitze durchlöcherter Platinkonus. Solche aus einem Stück getriebene, resp. gelötete und vielfach durchstochene verdienen den Vorzug. Auch sind die etwas größeren besser als die gewöhnlich üblichen kleinen und größere Löcher wirksamer als die engen, was sich auch besonders bei dem Aufsammeln und Waschen von Umkristallisationen ohne Anwendung von Filtrierpapier (s. S. 27) bemerkbar macht.

Das nach Vorschrift durch kochendes Wasser vollständig

[1] Bunsen: Ann. d. Chem. u. Pharm. **148**, 269.

ausgewaschene Bariumsulfat kann mit dem nassen Filter zusammen in einen gewogenen Porzellan- oder Platintiegel verascht werden. Man wählt hierzu die zuerst von BUNSEN empfohlene Art:[1] Hierzu wird das Filter vermittelst eines dünnen Spatels (am besten aus Platin) allseitig von der Glaswand losgelöst, dann herausgehoben, event. am Glase haften Gebliebenes mit dem Filter selbst oder einem Stück der Doppelrückwand desselben quantitativ abgewischt, jetzt wie eine Düte geschlossen und entsprechend zusammengepreßt in den Tiegel gebettet, worauf man letzteren im beweglichen Stativring langsam einer 5—6 cm hohen Flamme nähert und seinen Inhalt recht allmählich verkohlt unter Verhütung einer Entflammung des Papiers. Hat man alles richtig

Figur 6.

Figur 7.

Figur 8.

ausgeführt, so verbrennt am Ende die rückständige Kohle rasch und leicht wie Zunder. Geht das Verglühen derselben schwieriger von statten, so unterstützt man die Oxydation ganz wesentlich, wenn man den mit der Tiegelzange gefaßten Deckel in verschiedenen schrägen Richtungen über den gerade stehenden Tiegel hält △, was schneller zum Ziele führt als das ebenfalls die Veraschung beschleunigende Schieflegen desselben. Das Bedecken des Tiegels bei der Operation der Filterverbrennung ist praktischer zu vermeiden (namentlich bei Porzellantiegeln infolge der Beteerung ihrer Deckel). Bei vorsichtigem Manipulieren sind durchaus keine Verluste zu befürchten, denn solange Dämpfe aufsteigen, ist die umschließende Kohlenhülle als Schutz vorhanden und bei der schließlichen Verbrennung der restierenden minimalen Menge Kohlenstoff selbst ist nichts mehr zu befürchten, während von den Porzellantiegeldeckeln bei einem längeren Ausglühen derselben zur Beseitigung der kohligen Sublimate garnicht selten

[1] Ann. Chem. Pharm. **148**, 286.

kleine Stückchen abspringen, was die Resultate empfindlich beeinträchtigen kann.

Nach der vollkommenen Verbrennung des Filters glüht man noch 10—15 Minuten, erforderlichenfalls die größeren Klumpen hierbei mit einem langen dicken Platindraht, der sich meist durch einfaches elastisches Anklopfen an die Innenwand von anhaftender Substanz quantitativ befreien läßt, zerstoßend, stellt den Tiegel gut bedeckt in den Exsikkator und wägt. Nochmaliges Glühen und Wägen ist erwünscht, weil sich dem Bariumsulfat bei unvorsichtigem Veraschen Spuren von Sulfid beimengen können (Reduktion durch die Kohle, welche weiterhin bis zur Bildung von Ätzbaryt geht). Alsdann gibt man auf den Niederschlag zwei Tropfen verdünnte Schwefelsäure (Schwefelwasserstoffgeruch!), erhitzt zuerst mit kreisender Flamme vorsichtig und glüht endlich behufs Gewichtskontrolle wie früher.

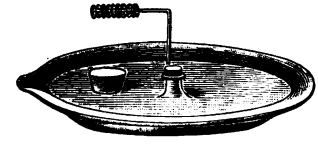
Beispiel. 0·7502 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ gaben = 0·7170 g $BaSO_4$ = 0·4216 g Ba = 56·20 %; Theorie = 0·4212 g Ba = 56·15 %.

Berechnung. $BaSO_4$: Ba = 0·7170 g : x = 0·4216 g;
0·7502 angew. S. : 0·4216 Ba = 100 : x = 56·20 %;
0·7502 : Ba = 100 : x = 4212 g Ba;
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$: Ba = 100 : x = 56·15 % oder
0·7502 : 0·4212 = 100 : x = 56·15 %.

Über das Trocknen und Veraschen der Niederschläge möge an dieser Stelle das Folgende gesagt sein: Sehr viele Verbindungen können mit dem Filter zusammen verbrannt werden, gleichgültig, ob noch naß oder in trockenem Zustande (Bariumsulfat, Calciumoxalat, Magnesia, Kieselsäure, die sog. Sesquioxyde der Schwefelammoniumgruppe, Manganhyperoxydhydrat u. s. f.). Bei größeren Mengen von schleimigen Niederschlägen (Aluminiumhydroxyd etc.) wird man immer gut tun, dieselben solange vorzutrocknen, bis sie ihr ursprünglich großes Volumen durch starke Sinterung verloren haben. Ferner merke man sich, daß die durchschnittliche Dampfschrankhitze von 80—95° die geeignetste Temperatur zum Trocknen der Fällungen ist, weil darüber hinaus (100—110°) das Fließpapier porös wird (chemische Einwirkungen der Niederschläge). Das Trocknen geschieht meist in dem Trichter, den man vorher mit Filtrierpapier bedeckt (Umfaltung des reichlich über den Rand hinausreichenden Papieres der Art, daß jede geschlagene Falte über ihre vorhergehende zu liegen kommt △: ein fester und sicherer Verschluß und sauberer als das sehr ver-

breitete Aufkleben des durchnäßten Papiers). Will man das Trocknen beschleunigen, so entnimmt man dem Trichter behutsam das Filter und legt es hierzu in eine flache Porzellanschale. Erwärmt man letztere vorher auf 125—150° und setzt sie sodann in einen größeren, unmittelbar darauf luftleer zu saugenden starkglasigen Glockenexsikkator, so erfolgt die Trockenprozedur ungemein rasch. Auch erweist sich das Saugen eines Luftstromes durch einen zum Trocknen konstant auf 95° erwärmten Kupferschrank (Verbindung mit der Wasserstrahlpumpe) als recht wirksam.

Hat man zum Zweck des Veraschens Filter und Niederschlag voneinander zu trennen (vgl. das Spezielle bei den betreffenden Beispielen), so muß auf ein recht vollständiges Austrocknen geachtet werden, damit einerseits die Verbindung sich möglichst vom Papier ablösen läßt und andererseits nicht auf Porzellan, Glas oder Glanzpapier anklebt. Hierher gehören alle Schwermetalloxyde, wie Kupferoxyd, Blei- und Wismuthyperoxydhydrat, Zinkoxyd, Kobalt- und Nickeloxyde, ferner Kupfersulfid, -rhodanür etc. Außer der am meisten vorkommenden direkten Verbrennung der Filter im Tiegel selbst ist noch die Veraschung derselben am Platindraht zu erwähnen. Zu diesem Zweck faltet man das entleerte ausgebreitete Filter kästchenartig zusammen, biegt dann einen langen Streifen und dreht eine feste Rolle daraus, und zwar so, daß diejenige Partie, über welcher der Niederschlag gelegen, in das Innere derselben gelangt, worauf man sie mit einem hinreichend langen Platindraht (32—35 cm) spiralförmig umschlingt und zum Schluß die Spirale selbst (über Kreuz). Das Ende des Drahtes klemmt man vermittelst eines Korkes in die Öffnung eines Bunsentellers, wie ihn Figur 9 darstellt, biegt das Ganze im rechten Winkel ab und entzündet das Papier. Erst nach dem freiwilligen Abbrennen benutzt man die Flamme selbst und läßt schließlich den Aschenrest in den Tiegel fallen, den Draht hinterher mit Federbürste und Messerspitze quantitativ säubernd.[1] Das Veraschen in der Platinspirale ist



Figur 9.

[1] Die sämtlichen hier beschriebenen Manipulationen sind dem Praktikanten zu zeigen.

weit seltener anwendbar, als dasjenige im Tiegel. Die diesbezüglichen Anwendungen vgl. bei den Beispielen.

Eine besondere Veraschungsmethode der Filter für die Wägung der Schwermetalloxyde im Platintiegel findet sich S. 245 beschrieben.

Das Erhitzen und Glühen der Niederschläge erfolgt, was Temperatur, Zeitdauer etc. anlangt, unter so wechselnden Verhältnissen, daß man sich nach einer Allgemeinangabe nicht wohl richten kann, daher das Nähere hierzu stets bei den speziellen Bestimmungen und Trennungen mitgeteilt wird. Der Anfänger hüte sich ja davor, jede Substanz schließlich vor dem Gebläse glühen zu wollen, nicht bloß im Interesse des Analysenresultates, sondern auch seines Platintiegels.

3. Chlorbestimmung. 0·6—0·7 g im Wägegläschen abgewogenes Bariumchlorid werden in 100 ccm Wasser und 5 ccm verdünnter Salpetersäure[1] unter Erwärmen gelöst und kochend heiß mit einer 10 proz. Silbernitratlösung vollständig gefällt. Durch lebhaftes Rühren, Schlagen und Umschwenken der Flüssigkeit ballt sich der entstehende Niederschlag von Silberchlorid unter Klärung der Flüssigkeit (besonders am Ausgang der Fällung) rasch zusammen, so daß jeder hinzugefügte Tropfen Silberlösung deutlich zeigt, ob alles Chlor ausgefällt ist oder nicht. Die erhaltene Chlorsilberfällung bleibt im Dunkeln (Arbeitsschrank) stehen, bis sich die Flüssigkeit vollkommen geklärt hat, worauf man abfiltriert und mit heißem Wasser (anfänglich unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salpetersäure)[2] solange auswäscht, als eine auf blankem Platin eingedampfte Filterprobe absolut keinen Rückstand hinterläßt. Reaktionsprobe: Keine opalisierende Trübung mit verdünnter Salzsäure. Das reine Chlorsilber wird zunächst bei 90—95° getrocknet, darauf das Filter nach Vorschrift aus dem Trichter genommen (S. 7)., aufgefaltet, dessen Inhalt möglichst vollständig (loses Abreiben mit dem Papier selbst) in ein kleines flaches

[1] Unter der hier gewählten Versuchsbedingung, Erhitzung der Flüssigkeit bis zum beginnenden Kochen und danach unmittelbare Ausfällung des Chlors, ist ein jeder Chlorverlust durch Verflüchtigung ausgeschlossen. Sind aber größere Mengen von Salpetersäure enthaltenden Lösungen gegeben, so muß zunächst alles Chlor in der Kälte durch Silbernitrat gefällt werden, worauf erst eine längere Erhitzung (Wasserbad) bis zum Absetzen des Niederschlags erfolgt.

[2] Um ein trübes Durchlaufen der Fällung zu verhüten.

Meißener Schälchen[1] gegeben und bedeckt beiseite gestellt. Inzwischen verascht man langsam das leere Filter im offenen Porzellantiegel, löst das restierende metallische Silber in 3—4 Tropfen (1-ccm-Pipette oder Glasstab) starker Salpetersäure (erwärmen), fällt daraus wieder als Silberchlorid mit ebensoviel rauchender Salzsäure △, trocknet vollständig auf dem Wasserbade,[2] schüttet die aufbewahrte Hauptmenge des Niederschlags hinzu[3] und schmilzt endlich das Ganze mit einer Fünfcentimeterflamme (Tiegel bedeckt) entweder vollständig oder nur zum kleinen Teile zusammen, jedes längere Erhitzen vermeidend (Verflüchtigung von Chlor bezw. Silberchlorid!). —

Das Wägen des Chlorsilbers kann auch sehr vorteilhaft in einem Asbeströhrchen geschehen. Dasselbe hat die folgende Form und Einrichtung (Fig. 10): Der untere Teil *a* desselben wird mit Glaswolle (0.5—1 cm) ausgefüllt, ohne daß diese nach *r* gelangt und darauf eine gleich hohe Schicht gereinigter Asbestfäserchen gebettet △, wozu man ein weiches langfaseriges Vorkommnis desselben zerzupft, kleinschneidet (halbzentimeterlang), mit Salzsäure kocht, wieder vollkommen auswäscht und im Platintiegel kräftig glüht. Man steckt nun das Rohr in den Kork einer Saugflasche und zieht solange einen raschen Strom kaltes und heißes Wasser hindurch, bis absolut keine Glaswolleteilchen mehr mitgerissen werden, worauf man im Kupferschrank trocknet (zum Schluß bei 150°), etwas erkalten läßt (50—60°), mit dem eingreifenden (*c*) und über-

Figur 10.

[1] Man nehme hierzu nur neue, nicht rissige 35—65 ccm fassende Schälchen. Auf glattem Porzellan haften trockene Substanzen viel weniger an als auf Glas.

[2] Will man dies rascher mit direkter fächelnder Flamme ausführen, so muß man am Schluß äußerst vorsichtig verfahren, um Fortspritzungen von Substanz zu vermeiden.

[3] Bei starker Dunkelung des Präparates oder Vorhandensein von Papierfasern erhitzt man erst einige Zeit mit kleiner kreisender Flamme zur Verbrennung derselben, durchfeuchtet die ganze Masse mit warmem Königswasser (5—6 Tropfen), trocknet und schmilzt.

greifenden Stöpsel (*d*) verschließt, in ein hohes Becherglas stellt, im Glockenexsikkator oder einem hohen Glaszylinderexsikkator erkalten läßt und wägt. Behufs Abfiltrierung des Chlorsilbers wird das Rohr von neuem auf die Saugflasche gesetzt und mit einem kleinen Trichter versehen, durch welchen man Flüssigkeit und Niederschlag unter vorsichtig geleitetem Saugen hineinschüttet. Die quantitative Entleerung des Becherglases, sowie das Waschen des Chlorsilbers erfolgt in derselben Weise wie weiter oben des näheren angegeben ist. Jetzt kann das Chlorsilber bei einer Temperatur von 150—200° vollständig getrocknet werden.

Das Abfiltrieren und Wägen von Silberchlorid im Goochschen Platintiegel mit durchlöchertem Boden und Asbestbedeckung siehe in den Chemical News **37**, 181 und Zeitschrift für analyt. Chem. **19**, 333; ferner vgl. S. 146. Bei einfachen Reinausfüllungen eines Niederschlags ist das Goochsche Filtrierverfahren empfehlenswert; hat man aber das charakteristische Gesamtaussehen einer Verbindung, besonders einer kleinen Menge zu beurteilen, oder diese behufs Prüfung, Reinigung u. s. f. in Säuren zu lösen, aufzuschmelzen etc., so ist dasselbe ausgeschlossen, daher man es nur seltener benutzen kann. Siehe im besonderen S. 145.

Anm. 1. Ist das zur Analyse genommene Wasser resp. die Salpetersäure chlorhaltig, so erhält man ein zu hohes Resultat.

Anm. 2. Das Veraschen von Chlorsilber in der Platinspirale ist nur dem geübten Analytiker anzuraten, da sich das von der Filterkohle reduzierte Silber zu leicht mit dem Platin legiert, außerdem kann sich hierbei Chlorsilber direkt verflüchtigen.

Anm. 3. Zur Bestimmung des Chlors oder des Bariums im kristallisierten Bariumchlorid kann auch die von der Wasserbestimmung herrührende Trockensubstanz benutzt werden.

Magnesiumsulfat: $MgSO_4 + 7\,H_2O$ [II].*

1. Wasserbestimmung. Wie bei Bariumchlorid durch Glühverlust im Porzellantiegel bis zur Gewichtskonstanz. Man kann hier die Flamme ruhig größer nehmen als dort, da das Magnesiumsulfat bei gewöhnlicher Glühhitze keine Schwefelsäure verliert, es darf aber nicht vor dem Gebläse geglüht werden.

2. Schwefelsäurebestimmung. 0·75—1 g werden im Becherglase mit 100 ccm Wasser +5 ccm verdünnter Salzsäure übergossen, gekocht und mit siedender Bariumchloridlösung vorsichtig ausgefällt. Man vermeide einen unnötigen Überschuß des Reagens,

weil sich sonst dem Niederschlage nicht auswaschbares Bariumchlorid beimengt.[1] Die weitere Behandlung der Fällung erfolgt wie bei S. 3, jedoch das Sammeln des Niederschlags unter vorausgehender 2—3 maliger Dekantation mit kochendem, schwach salzsäurehaltigem Wasser. — Prüfung des gewogenen Bariumsulfates auf Bariumchloridgehalt durch Zutröpfeln von konzentrierter Schwefelsäure (Entwickelung von Salzsäurebläschen; Riechprobe).

3. Magnesiabestimmung. Im Gegensatze zu den früheren Bestimmungen sind hier sämtliche Operationen in der Kälte auszuführen.

0·75—1 g Magnesiumsulfat werden in 20—25 ccm Wasser gelöst, mit 15—20 ccm Salmiaklösung (1:5) und 5 ccm starkem Ammoniak, wobei keine Trübung auftreten darf, versetzt und mit Natriumphosphatlösung ausgefällt. Nach wiederholtem Umschütteln läßt man den Niederschlag sich absetzen und prüft die geklärte Flüssigkeit auf Ausgefälltsein. Ein geringer Überschuß von Natriumphosphat beeinflußt die Ausfällung in keiner Weise, wohl aber eine zu große Menge von Ammonsalz, die kleine Anteile von Ammonmagnesiumsulfat in Lösung halten kann (S. 53). Nach 12stündigem Stehen sammelt man das Magnesiumammonphosphat auf einem kleinen Filter unter vorsichtiger Benutzung der Saugpumpe, wäscht sorgfältig mit kaltem verdünnten Ammoniak 1:3 aus (Platinprobe) und trocknet bei 90°. Den scharf trockenen Niederschlag gibt man alsdann möglichst vollständig in ein Flachschälchen und verascht das leere Filter direkt, jedoch recht allmählich und behutsam im Platintiegel, fügt nun die Hauptmenge hinzu, glüht erst schwach, später kräftiger und am Ende vor der Gebläseflamme bis das entstandene Magnesiumpyrophosphat rein weiß erscheint, was bei vorschriftsmäßiger Arbeit leicht gelingt, aber weniger gut bei Anwendung eines Porzellantiegels. In der vorliegenden Bestimmung kann man auch vorteilhaft das vom Niederschlag befreite Filter in der Platinspirale veraschen.

Will man niedergeschlagene phosphorsaure Ammonmagnesia bald abfiltrieren, so hat man nur nötig, die Fällung $^1/_2$—1 Stunde mit dem Glasstab zu rühren, was unter Zuhilfenahme eines von der Wasserleitung getriebenen Rührwerkes (Turbine)[2] geschieht. Auf alle Fälle ist es nötig, das Magnesiumammonphosphat vor

[1] Zeitschr. f. anorg. Chem. **8**, 413.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **21**, 1200.

dem Abfiltrieren einige Minuten lebhaft umzurühren, um nachträgliche Ausscheidung im Filtrate wirksam zu verhindern.

Berechnung. Es sei s die angewandte Menge Substanz, n der gewogene Niederschlag und b die daraus berechnete Magnesia, so ist

$Mg_2P_2O_7 : Mg_2O_2 = n : x$; $x = b$;

$s : b = 100 : x$ (Theorie $MgSO_4 \cdot 7H_2O : MgO = 100 : x$).

Anm. 1. Der theoretische Verlauf der Fällung und des Glühprozesses:

I. $MgCl_2 + Na_2HPO_4 + NH_3 + 6H_2O = Mg \cdot NH_4 \cdot PO_4 \cdot 6H_2O + 2NaCl$

oder

II. a) $MgCl_2 + Na_2HPO_4 + NH_4Cl = Mg \cdot NH_4 \cdot PO_4 + 2NaCl + HCl$;

b) $HCl + NH_3 = NH_4Cl$;

III. $\left.\begin{matrix} Mg \cdot NH_3 \cdot H \cdot PO_4 \\ Mg \cdot NH_3 \cdot H \cdot PO_3 \cdot O \end{matrix}\right\} = Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O.$

In dem Momente, wo sich das kristallinische Ammonmagnesiumphosphat in das amorphe Pyrophosphat unter Abspaltung von Wasser verwandelt, geht ein Erglühen durch die ganze Masse, was deutlich zu beobachten ist.

Anm. 2. Bei gewissenhafter Beobachtung aller gegebenen Vorschriften sind nirgends Verluste (eher Mitreißungen) zu befürchten, so daß die Bestimmung der Magnesia als Pyrophosphat zu unsern genauesten Methoden gehört. Man überlasse alles Filtrat von dem Ammonmagnesiumphosphat in einem großen Becherglase längere Zeit sich selbst, hebere dann das Hauptvolumen ab (S. 46) und filtriere eine sich bei dem Umschwenken der Flüssigkeit etwa noch zeigende kristallinische Trübung durch ein besonderes Filterchen, das man später entweder für sich oder auch mit der Hauptmasse zusammen verascht. Messungen des Filtrates und Hinzuaddierungen von Niederschlag entsprechend den Löslichkeitsverhältnissen der phosphorsauren Ammonmagnesia in verdünntem Ammoniak sind zu verwerfen, denn sie führen zu Willkür und Täuschung; für den Gewichtsanalytiker soll nur das gelten, was er in facto gesehen und gewogen hat.

Anm. 3. Handelt es sich um eine äußerst genaue Bestimmung der Schwefelsäure, so nimmt man zweckmäßig die Fällung derselben mit einer berechneten Menge Bariumchlorid vor im Sinne des folgenden Verhältnisses:

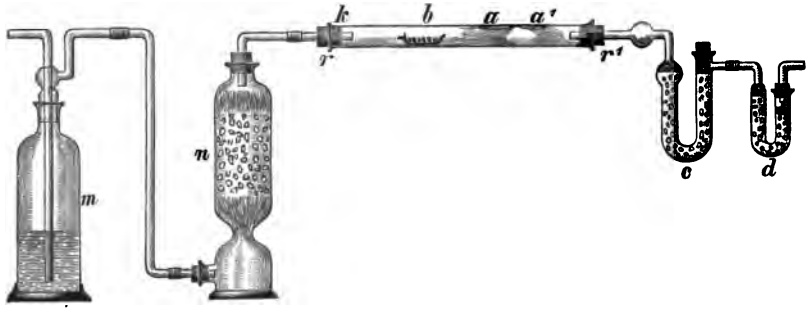
$$MgSO_4 \cdot 7H_2O : BaCl_2 \cdot 2H_2O = \begin{matrix} 0{\cdot}7500\,g \\ = 0{\cdot}53\,g \end{matrix} \begin{matrix} \text{(die zur Analyse abgewogene Substanzmenge)} \\ \text{Bariumchloridkristalle} \end{matrix} : x$$

sind abzuwägen zur vollständigen Ausscheidung der Schwefelsäure im Bittersalze, was am Schluß der Fällung durch Zusatz eines Tropfens Chlorbariumlösung zu der geklärten Flüssigkeit sicher festzustellen ist.

Eisenvitriol, $FeSO_4 + 7H_2O$ [III].*

1. **Wasserbestimmung.** Man gebraucht den folgenden Apparat: Derselbe besteht aus den Lufttrockenzylindern *m* (mit konzentrierter Schwefelsäure bis zu einem Drittteil gefüllt) und *n* (mit

gekörntem Natronkalk zwischen Glaswollebauschen beschickt), dem Kaliglasrohr $r\,r^1$ (ca. 25 cm lang und 12—14 mm weit) und den Chlorcalciumröhren *c* und *d*, letzteres als Schutzrohr fungierend, um das Hineingelangen von Luftfeuchtigkeit nach *c* zu verhüten. Das Rohr $r\,r^1$ wird wie folgt zur Wasserbestimmung hergerichtet. Zunächst schiebt man vermittelst eines am Ende knopfförmig breitgedrückten Glasstabes einen losen ca. 3 cm langen Glaswollebausch bis an die Stelle *a*, schüttet alsdann eine $1^1/_2$ cm hohe Schicht von Bleioxyd und Bleisuperoxyd (gleiche Teile) darauf, stößt das Rohr mehrmals in senkrechter Richtung lose auf, schließt das Oxydgemenge mit einem zweiten gleichlangen Pfropfen a^1 ab und schüttelt nun das Ganze tüchtig zusammen, um dadurch die Glaswolle teilweise mit Oxydstaub zu imprägnieren, worauf die Röhre bei *k* eingeklammert und mit dem



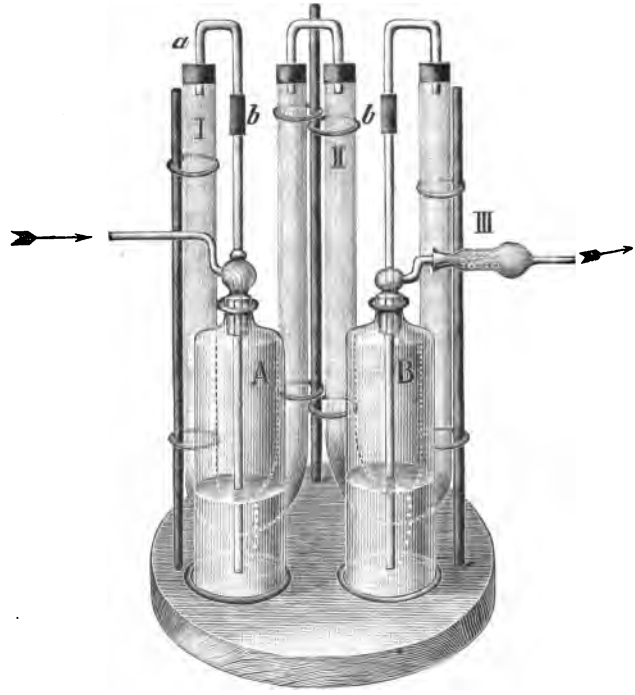
Figur 11.

Trockenapparat verbunden wird. Nunmehr trocknet man das ganze, am vordern Ende durch ein offenes Glasröhrchen verkorkte Rohr im Luftstrome[1] vermittelst einer hin- und hergeführten Flamme aus, läßt sodann, wenn keine Spur Feuchtigkeit mehr auftritt, im Strome erkalten und verschließt es mit einem Glasstöpselschlauch. Inzwischen hat man das für die Aufnahme des Wassers bestimmte Chlorcalciumrohr[2] und den erst unmittelbar

[1] Die Geschwindigkeit eines solchen von *m* (Gasometer) oder *d* aus in Gang gesetzten trockenen Luftstromes (s. Anm. 1) darf nicht über 250 bis 300 Blasen per Minute betragen.

[2] Die Füllung der Chlorcalciumröhren mit Watte und gekörntem Calciumchlorid, das richtige Versiegeln der Körke mit bestem Lack, das Verschließen mit Schlauchstöpseln, das Wägen durch Aufhängen am Platindraht (ohne Stöpsel) ist zu zeigen.

vorher gröblich zerriebenen, lufttrockenen Eisenvitriol im Einschliffröhrchen abgewogen (0·75—1 g), so daß jetzt der vollständige Apparat, wie ihn die Figur 11 zeigt, aufgestellt werden kann. Der Eisenvitriol wird sorgfältig im Porzellanschiffchen *b* (Glanzpapierunterlage) verteilt (Platinstäbchen) und das Wägeröhrchen später zurückgewogen. Durch ein geeignetes Erwärmen der Substanz und des Rohres im trockenen Luftstrome (s. Anm. 1), was praktisch zu erlernen ist, treibt man alles Wasser aus in das



Figur 12.

Rohr *c*. Die Schicht $a\,a^1$ hält sowohl alle etwa freigewordene Schwefelsäure (durch das $Pb\,O$) als auch schweflige Säure (durch das $Pb\,O_2$) zurück. Das Gemenge kann durch eine etwas entfernt darunter niedrig brennende Breitflamme (s. S. 189) ein für allemal auf der erforderlichen Hitze gehalten werden. Nach beendeter Operation löscht man die Brenner, nimmt das Chlorcalciumrohr *c* ab, läßt es $^1/_2$ Stunde wenigstens im Wagenzimmer die normale Temperatur annehmen und wägt. Die Gewichts-

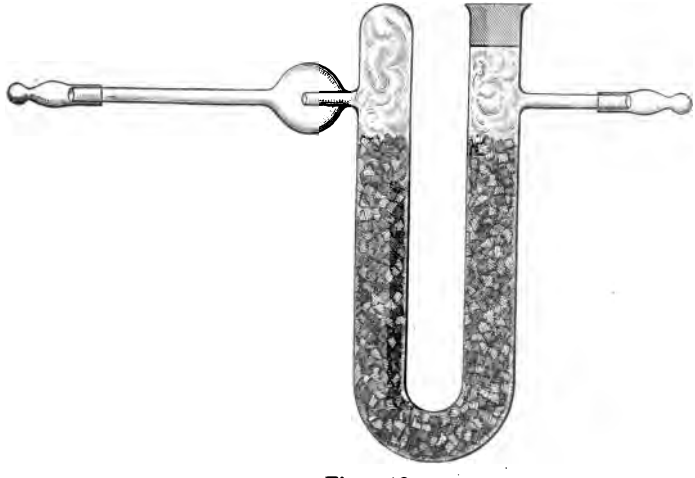
zunahme entspricht dem im Eisenvitriol befindlichen Wassergehalte.

Anm. 1. Den regelmäßigsten Luftstrom liefert ein Gasometer; nächst diesem der Aspirator (eine große Wasserflasche mit Ablaufhahn) und danach erst die Wasserstrahlpumpe.

Anm. 2. Ein noch feuchter Eisenvitriol muß nach dem Zerkleinern behutsam zwischen Lagen von Fließpapier abgepreßt werden und sodann 1—2 Stunden offen an der Luft liegen bleiben.

Anm. 3. Man achte darauf, daß über der Bleioxydschicht ein ordentlicher freier Gang zum ungehinderten Passieren des Luftstromes bleibt (horizontales Aufklopfen des Rohres vor dessen Einklammerung).

Figur 12 u. 13 zeigen einen Trockenapparat für Luft und ein Chlorcalciumrohr, welche sich in der Laboratoriumspraxis



Figur 13.

ausgezeichnet bewährt haben. Die mit starker Kalilauge (*A*) und mit reiner konzentrierter Schwefelsäure (*B*) gefüllten besonders gut eingeschliffenen Zylinder des Trockenapparates sind solchen mit Kautschukstöpseln verschlossenen, welche mit der Zeit übelriechende Gase entwickeln, entschieden vorzuziehen. Ebenso ist ein den Schwefelsäurezylinder abschließendes Chlorcalciumrohr (III), halb mit dem Trockner und zur Schlußhälfte nur mit Watte gefüllt, der Sicherheit wegen vorzulegen. Für besondere langandauernde Versuche ist das Trocknensystem durch Einschiebung weiterer beschickter U-Röhren zu vervollständigen. Es gibt hierfür sehr vollkommene, wenn auch recht teuere käufliche

Apparate. Selbstverständlich darf man zum Trocknen von Kohlensäure nur gekörntes Calciumchlorid nehmen, während für Luft, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff gleichzeitig Natronkalk, Kali und Natron zur Verfügung stehen. Ammoniakgas wird durch Watte und Ätzkalk und Schwefelwasserstoff durch Watte und wasserfreies Glycerin getrocknet. Der Anfänger merke sich, für eine direkte Wasserbestimmung niemals einen Trockenapparat zu gebrauchen, durch welchen Wasserstoffgas geleitet worden war. Man soll für die einzelnen Gase nur die für sie speziell bestimmten (etikettierten) Trockenapparate benutzen! Das $CaCl_2$-Rohr (Figur 13) kann verschlossen gewogen werden, so daß ein Verdunsten von H_2O während des Wägens absolut ausgeschlossen ist. Der rechte Schenkel ist mit einem dicht am Glase abgeschnittenen Kork nebst aufgeschmolzener Siegellackkapsel verschlossen.

2. Eisenoxydul- und Schwefelsäurebestimmung von derselben Substanzmenge. 0·8—1 g Eisenvitriol werden in 100 ccm Wasser gelöst (Becherglas), darauf mit 4 ccm konz. Salzsäure und 2 ccm konz. Salpetersäure versetzt und zur vollständigen Überführung des Eisenoxyduls in Ferrisulfat 15—20 Minuten auf dem Asbestpapierdrahtnetz bedeckt gekocht. Man nimmt jetzt vom Feuer und fällt die kochendheiße Flüssigkeit ohne Verzug unter stetem Umrühren (langer Glasstab) mit einem mäßigen Überschuß von Ammoniak (die Flüssigkeit muß aber deutlich danach riechen). Nach dem Absitzen des dunkelbraunroten Niederschlags von Eisentrihydroxyd wird abfiltriert (zuerst nur die Flüssigkeit abgießend), der in dem Glase und am Stabe verbleibende Rest mit einer elastischen, nicht gestutzten Gänsefederfahne völlig entfernt (4—5 maliges Nachspülen) und schließlich das Filter nebst Inhalt solange mit heißem Wasser ausgewaschen, bis etliche auf den Platindeckel verdampfte Tropfen Filtrat keinen Rückstand mehr hinterlassen. Man achte auf ein ordentliches Zusammendrängen der Fällung im unteren Teile des Filters und vergesse nicht mit dem lose aufgeblasenen Strahl die Masse immer wieder zu durchmengen und den Filterrand jedesmal ringsum zu überspritzen. Den ausgesüßten Niederschlag trocknet man bei 90—100° nur bis zu einer starken Volumenverminderung, worauf man direckt zusammen mit dem Filter im Porzellan- oder Platintiegel veraschen darf. Am Ende wird kräftig geglüht, aber Gebläsehitze ist nicht erforderlich. Vermutet man noch das Vorhandensein

einer Spur Eisenoxydul, was selten vorkommt, so durchtränkt man das Oxyd mit 2—3 Tropfen konz. Salpetersäure, trocknet wiederum (Wasserbad bezw. kleines Fächelflämmchen) und prüft auf Gewichtszunahme.

Das Filtrat von der Eisenfällung wird mit Salzsäure deutlich angesäuert, die Flüssigkeit im Becherglase auf dem Asbestteller bis fast zu 100 ccm eingedampft und nun die Schwefelsäure wie bei 2 S. 3 gefällt und bestimmt.

Anm. 1. Man wäscht den flockigen Niederschlag von Eisentrihydroxyd am allerrationellsten ohne jedes Saugen aus, um die Bildung von Kanälen und die Zusammenpressung der ganzen Masse zu einer glatten Paste zu umgehen, Vorgänge, welche einem wirksamen Aussüßen äußerst hinderlich sind.

Anm. 2. Das gewaschene Eisenhydroxyd darf kein Ammoniumchlorid enthalten, weil sich sonst beim Veraschen und Glühen etwas Eisen als Chlorid verflüchtigt.

Anm. 3. Das gewogene Eisenoxyd kann geringe Mengen von Kieselsäure einschließen. Um diese zu bestimmen, übergießt man dasselbe im Tiegel mit konzentrierter Salzsäure und erhitzt bedeckt solange auf dem Wasserbade, bis sich alles gelöst hat, verdünnt nunmehr, filtriert die vorhandenen unlöslichen Kieselsäureflöckchen ab, wäscht sie aus, glüht und wägt, um deren Gewicht von dem Gesamtgewicht an Eisenoxyd abzuziehen. —

Bei allen heißen Ausfällungen mit überschüssigem Ammoniak ist der Gebrauch von Bechergläsern aus Jenenser Kaliglas demjenigen des gewöhnlichen Glases bedingungslos vorzuziehen. —

Anm. 4. Fällt man das Eisen nur mit soviel Ammoniak als zu dessen völliger Abscheidung eben nötig ist, resp. mit einem zu geringfügigen Überschuß an Ammoniak, so mengen sich dem Eisentrihydroxyd gewisse Anteile von unlöslichem basischem Eisensulfat bei, so daß der später ermittelte Schwefelsäuregehalt zu niedrig ausfällt.

Anm. 5. Obige direkte Bestimmungsmethode des Wassers im Eisenvitriol ist ganz allgemein da anwendbar, wo bei dem Erhitzen von Salzen Gewichtszunahmen durch Oxydationsvorgänge erfolgen, oder Verluste entstehen durch Entweichung, bezw. Zersetzung von Schwefelsäure u. s. f.

Unter Umständen kann bei nicht hygroskopischen Körpern eine Mischung der Substanz mit trockenem Bleioxyd-Bleisuperoxyd in einem geräumigen Porzellannachen dem Glühen im Kaliglasrohr unterworfen werden.

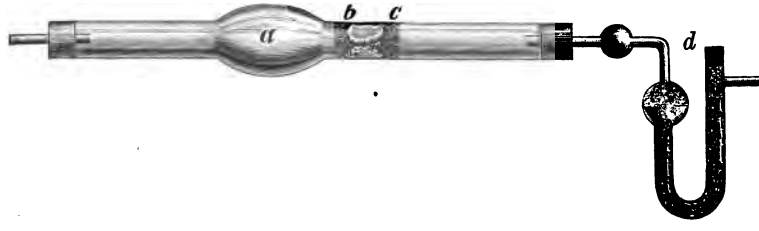
Anm. 6. Zur Oxydation des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd in der Flüssigkeit läßt sich auch Bromwasser oder reines Wasserstoffsuperoxyd höchst vorteilhaft verwenden und zwar am wirksamsten in konzentrierter Lösung, also vor der endgültigen Verdünnung der Flüssigkeit. —

Eine indirekte Bestimmung des Wassers im Eisenvitriol kann folgendermaßen ausgeführt werden: Man bläst ein

20 cm langes und 6—8 mm weites dickwandiges Glasrohr an dem einen Ende langkugelig aus, schüttet nach dem Trocknen und Erkalten desselben $^1/_2$—1 g gröblich zerdrücktes Sulfat hinein, säubert das Einfüllrohr und biegt es nun vor der Lampe retortenartig um. Weiterhin zieht man es dann in der Rohrmitte kapillar aus, macht einen Feilstrich und bricht die Kapillare ab, um das Ganze genau auf der Wage zu tarieren. Aus dem eingeklammerten Retörtchen treibt man jetzt alles Wasser durch vorsichtiges direktes rotierendes Erhitzen mit einer mittelhohen Flamme aus, bis der Spitze keine ersichtlichen Wasserdämpfe mehr entströmen, worauf man im Glockenexsikkator über Kali erkalten läßt und wägt. Die Differenz der Wägungen ergibt den Wassergehalt des Salzes. Es gehört einige Übung dazu, die richtige Zeitdauer und Stärke der Erhitzung zu treffen, da bei zu kurzem Erwärmen Wasser zurückbleibt, bei zu langem und starkem Glühen aber etwas Eisenoxyduloxyd entsteht unter Verlusten von schwefliger Säure.

Wasserbestimmung in Gesteinen [IV].*

Hierzu bedient man sich der folgenden einfachen Vorrichtung (Figur 14). Dieselbe stellt ein aus Kaliglas bestehendes, ungefähr in der Mitte flachkugelförmig ausgeblasenes Rohr dar von 23 bis 24 cm Länge und 10—15 mm im Lichten. Der rechte Röhrenteil



Figur 14.

ist etwas länger als der linke. Vor allem hat man zu berücksichtigen, daß die Kugel *a* starkwandig genug ist, um das Erhitzen mit voller Flamme, am Schluß event. vor dem Gebläse auszuhalten, ohne dabei im Luftstrome aufzublasen. Zwischen *b* und *c* befindet sich von Glaswolle abgeschlossen eine kleine Schicht Bleioxyd-Bleisuperoxyd (S. 15). Die Füllung des Rohres erfolgt vermittelst eines aus glattem Schreibpapier geschnittenen

und schiffchenartig zusammengebogenen Streifens, welchen man, mit der im Wägeröhrchen gewogenen, sodann darauf verteilten nicht zu feinpulverigen Substanz angefüllt, bis in die Kugelmitte hineinführen kann. Durch schiebende und rotierende Bewegungen mit einem Federfähnchen, Umdrehen des Rohres u. s. f. bringt man das Gesteinsmaterial quantitativ vollständig in die Kugel △ und treibt nun das Wasser mit der direkt untergestellten Flamme in das gewogene Chlorcalciumrohr *d* (vgl. die erforderlichen Einzelheiten auf S. 15—18). Mitunter ist es nötig, noch 5—10 Minuten über der Gebläseflamme (transportabler Fletscherblasebalg) zu glühen. Zu diesem Zwecke empfiehlt es sich, die Flamme senkrecht einwirken zu lassen und der Kugel gleich anfangs bei der Aufstellung des Apparates die richtige Entfernung über der Tischplatte anzuweisen. Der Akt der Wasseraustreibung nimmt höchstens 20—30 Minuten in Anspruch. Durch Wägung des Kugelrohrs vor und nach der Operation kann gleichzeitig der Glühverlust des Gesteins festgestellt werden, falls dasselbe nicht viel Eisenoxydulsilikat, bezw. Beimengungen von Pyrit, Karbonaten etc. enthält, was diese indirekte Bestimmung des Wassers völlig unsicher gestalten würde.

Anm. Zum Zweck recht genauer und sicherer Bestimmungen leitet man am besten vom Gasometer aus einen absolut trockenen Luftstrom (Trockenapparat Figur 12 S. 16) über die erhitzte Substanz. Auch lassen sich kleinere Mengen von Kohlensäure (0·1—0·5 %) gleichzeitig mitbestimmen, wenn man zwischen das gewogene Chlorcalciumrohr und das Schutzrohr ein gewogenes Natronkalkrohr von gleicher Form einschaltet. Selbstverständlich hat man darauf zu sehen, daß der Luftstrom die Bleioxydschicht (Gang klopfen) und die Absorptionsröhren ohne jedwedes Hindernis (nicht ordentlich abgesiebtes Chlorcalcium u. s. f.) passiert, damit sich die Glühkugel nicht aufbläst.

Calciumkarbonat, $CaCO_3$ (isländ. Doppelspat) [V].

1. Indirekte Bestimmung.

a) Auf trockenem Wege.

3·5—4 g Borax werden portionenweise in einem nicht zu kleinen Platintiegel (20—25 g schwer) über der Flamme entwässert und zusammengeschmolzen (zum Schluß Gebläse), worauf man den Tiegel bedeckt im Exsikkator erkalten läßt. Alsdann schüttet man die im Röhrchen genau abgewogene, fein gepulverte Substanz (0·6—0·75 g) in den Tiegel, verteilt sie ordentlich auf der

ganzen Schmelzschicht (Platindraht und elastisches Aufklopfen des Tiegels), wägt jetzt genau (mit Deckel) und glüht zuerst mit kleinerer und am Ende mit der vollen Gasflamme. Wenn keine Kohlensäurebläschen mehr aufsteigen und alles ruhig fließt, wird erkalten gelassen und gewogen, danach wiederum 10—15 Minuten geglüht und nochmals das Gewicht, was jetzt konstant sein soll, bestimmt. Die gefundene Gewichtsdifferenz ist gleich der in dem Doppelspat vorhandenen Kohlensäure.

Anm. 1. Die Kohlensäure darf nicht unter Zuhilfenahme der Gebläsehitze ausgetrieben werden, weil sich hierbei etwas Borsäure verflüchtigt, was bei der Herstellung der Boraxglasschicht selbst ja nicht in Betracht kommt.

Anm. 2. Bei Anwendung von Kaliumpyrochromat als Schmelzmittel kann die Bestimmung der Kohlensäure auf indirektem Wege auch in einem Porzellantiegel ausgeführt werden. Man nehme hier auf 0·75 g Substanz wenigstens 4—5 g Chromat und erhitze nicht höher und länger als notwendig, weil leicht etwas Sauerstoff mit entweicht und infolgedessen das Resultat zu hoch ausfällt.

Anm. 3. Durch kräftiges Erhitzen mit überschüssiger ausgeglühter Kieselsäure oder mit Quarzpulver lassen sich Kohlensäurebestimmungen in calcinierter Soda und Potasche ausführen. Die letzteren dürfen jedoch keine anderen bei dieser Reaktion austreibbaren Bestandteile wie Chlor, Schwefelsäure, Salpetersäure etc. enthalten.

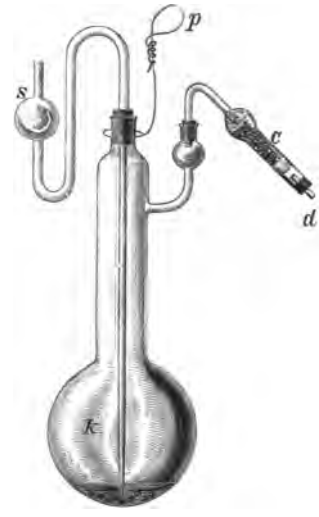
b) Auf nassem Wege.

Die zahlreichen hierfür in Vorschlag gebrachten und angewandten Apparate vergl. in der Anleitung zur quant. Analyse von Fresenius VI. Aufl. S. 444. Ich benutze am liebsten die von Bunsen und Geissler konstruierten Apparate.

α) Kohlensäureapparat von Bunsen (Figur 15).

Derselbe besteht aus 3 getrennten Teilen, dem Kochkölbchen *k*, dem Salzsäurekugelrohr *s* und dem Chlorcalciumrohr *c* (S. 15), welche beiden letzteren mittels kurzer Kautschukschlauchstücke mit *k* luftdicht verbunden sind. Das Rohr *c* ist vor dem Gebrauch verschlossen. Zur Ausführung der Bestimmung schüttet man das im Wägeröhrchen abgewogene gepulverte Karbonat 0·75—1 g) allmählich durch ein aufgesetztes Trichterchen in *k* (Nachhilfe durch leichtes Beklopfen desselben) und spült den anhaftenden Rest mit Federfahne und dünnstrahliger Spritzflasche quantitativ nach, dafür Sorge tragend, daß nichts im Kolbenrohr

hängen bleibt. Hierauf füllt man *s* zu $^2/_3$—$^3/_4$ mit verdünnter Salzsäure (1 : 2 Wasser) durch Einsaugen, reinigt das Mundstück und die Saugspitze mit Fließpapierstäbchen, verbindet *s* und *c* mit *k*, läßt den Apparat in einem großen Becherglase oder eingeklammert $^1/_2$ Stunde im Wägezimmer stehen (*d* verschlossen) und bestimmt nun erst das genaue Gewicht des Ganzen (*d* nicht geschlossen), wozu die Aufhängevorrichtung *p* aus Platindraht dient. Durch vorsichtiges Neigen bringt man hierauf die Salzsäure nach und nach zum Überfließen, klammert den Apparat ein, wartet die vollständige Lösung der Substanz ab, erwärmt die Flüssigkeit mit einer zollhohen Flamme 2—3 Minuten eben bis zu einem leichten Aufkochen und saugt schließlich, zuvor noch etwas erkalten lassend (bis auf 40—50°), 10 Minuten lang einen trocknen, mäßig raschen Luftstrom hindurch, indem man *d* mit einem Aspirator und *s* mit einem Natronkalkrohr in Verbindung setzt. Nötigenfalls kann auch mit dem Munde gesaugt werden, oder man benutzt einen gerade bereit stehenden Gasometer mit Trockenapparat. Nach dem Erkalten bleibt der Apparat verschlossen wiederum $^1/_2$ Stunde im Wägezimmer stehen, bevor man den erlittenen Gewichtsverlust feststellt. Zur Kontrole kann noch einmal erhitzt und im Luftstrome behandelt werden.

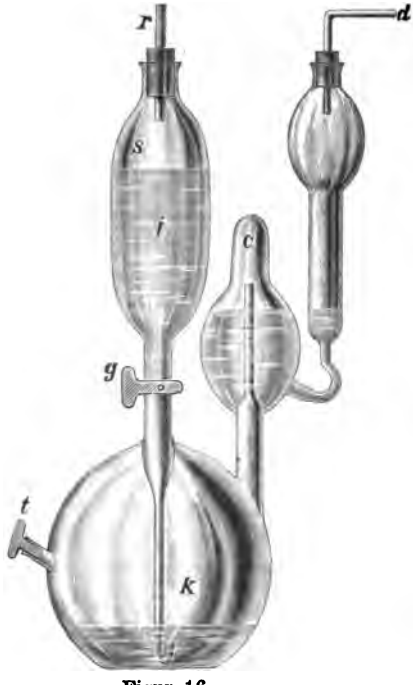


Figur 15.

β) Apparat von Geissler (Figur 16).

Nach Erläuterung des Bunsenschen Apparates wird der Gebrauch des nachfolgenden, nur aus Glasteilen bestehenden Geisslerschen Apparates leicht verständlich sein. Das im Wägerohr abgewogene Karbonatpulver kommt durch den Tubus *t* in den Ballon *k* und wird darin mit einigen Kubikzentimetern Wasser überschichtet, *c* ist zum Trocknen der entweichenden Kohlensäure mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt und in *s* befindet sich die verdünnte Salzsäure. Nach Tarierung des selten

über 60 g schweren Apparates öffnet man *g* und läßt die Säure in kurzen Pausen zufließen. Die Erwärmung der Kalklösung in *k* bis zum momentanen Aufkochen erfolgt behutsam auf einem Asbestdrahtnetz und das schließliche Durchsaugen der Luft von *d* aus durch *r* (mit Natronkalkrohr versehen) bei geöffnetem Hahne *g*. Nach Beendigung dieser Operation wird *r* und *d* geschlossen und $^1/_2$ Stunde bis zur Wägung gewartet.



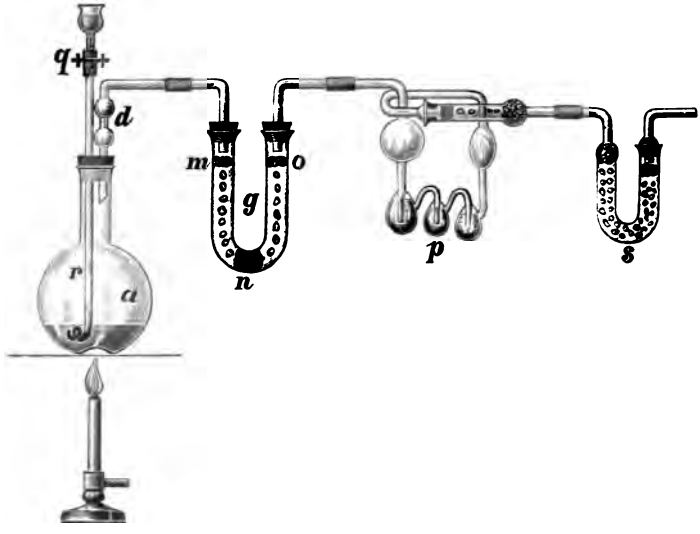
Figur 16.

Anm. Bei der Analyse der Alkalikarbonate wird anstatt der Salzsäure verdünnte Schwefelsäure genommen und bei unlösliche Chloride bildenden Metallkarbonaten, wie kohlensaures Blei etc., verdünnte Salpetersäure. Ist ein Karbonat sulfidhaltig, so wirft man einige Kriställchen Kaliumbichromat in das Zersetzungsgefäß *k*; Salzsäure ist aber dann nicht anwendbar (Entwickelung von Chlor!). Liegen größere Sulfidbeimengungen vor, so löst man auch in der Zersetzungsschwefelsäure oder Salpetersäure Kaliumpyrochromat auf. Bei Anwesenheit von schwefliger Säure benutzt man Salpetersäure, bezw. Schwefelsäure mit Chromat.

2. Direkte Bestimmung der Kohlensäure.

Dieselbe erfolgt in dem nachstehenden Apparat (Figur 17). Der Kolben *a* faßt 150—200 ccm; er enthält das zum Einfließen der Salzsäure bestimmte Rohr *r* nebst Quetschhahn *q*, auslaufend in eine mit der Spitze nach oben gerichtete kapillare Doppelschleife und das möglichst weite, mit 2 Kondensationskugeln versehene Knierohr *d*. Das U-Rohr *g* ist nächst *a* mit Kupfervitriolbimsstein und rechtsseitig mit trocknem, gekörntem Chlorcalcium angefüllt unter Wattebauschabschlüssen bei *m*, *n* und *o*. Der Kupfersulfatbimsstein wird erhalten, indem man linsengroße Stückchen Bimsstein mit einer konzentrierten Kupfervitriollösung

(Porzellanschale) kocht, dann die Flüssigkeit vollständig abgießt, das Präparat auf dem Wasserbade trocknet und im Luftschranke so lange bei 175—200° trocknet, bis es farblos erscheint, worauf man noch heiß in ein gut schließendes Stöpselglas schüttet und vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt. Das wasserfreie Kupfersulfat dient dazu, die im Luftstrome sich verflüchtigenden geringen Mengen von Salzsäure unter Entstehung von Kupferchlorid zu binden, während das Chlorcalcium die Wasserdämpfe zurück-



Figur 17.

hält. Das letztere Salz muß aber frei sein von basischem Chlorcalcium, weil dieses Kohlensäure aufnimmt, daher man durch das Rohr *g* vor seinem Gebrauche zuerst $^1/_2$—1 St. trockne Kohlensäure und zur schließlichen Wiederverdrängung derselben 15 Minuten trockne Luft zu leiten hat. Der die entwickelte Kohlensäure absorbierende Kaliapparat *p*[1] enthält Kalilauge 1 : 1—2 Wasser und das Schutzrohr *s* gekörnten Natronkalk, um den Übertritt von Wasser und Kohlensäure nach *p* zu verhüten. Die Art der Arbeit ist analog derjenigen von V. b) *α* und *β*. Etwa 1 g Doppelspatpulver wird aus dem Wägerohr in den Kolben *a*

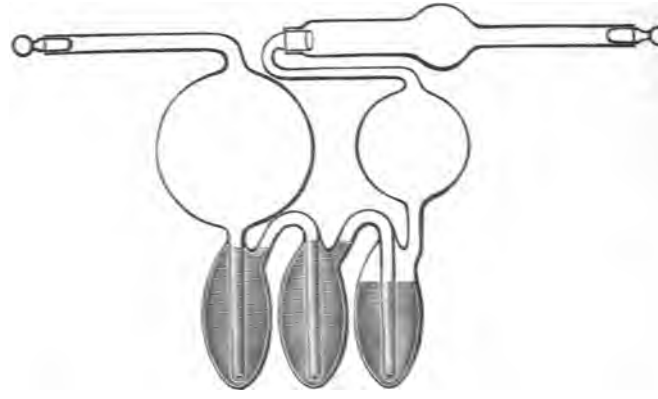
[1] Näheres über dessen Füllung, Gebrauch etc. vgl. GATTERMANNS Praxis des org. Chemikers. IV. Aufl. S. 96.

geschüttet und gleichzeitig mit 15—20 ccm Wasser gemischt, bis über die Kapillarschleife hinaus, worauf man nach dem Tarieren des Kaligefäßes den ganzen Apparat aufstellt. Jetzt läßt man die Salzsäure (1 : 2 Wasser) zufließen, bis alles Karbonat gelöst ist, kocht eben auf, wartet einige Momente und saugt 15 bis 20 Minuten einen nicht zu langsamen Luftstrom hindurch,[1] wozu der Trichter über *q* mit einem passend festzuhaltenden Natronkalkrohr (Filtrierstativring, Klammer etc.) vertauscht wird. Danach stellt man den Kaliapparat verstöpselt ins Wägezimmer und bestimmt nach Verlauf einer halben bis dreiviertel Stunden dessen Gewichtszunahme (ohne Verschluß) = der in der abgewogenen Substanz vorhandenen Kohlensäure.

Anm. 1. Die Kapillarschleife von *r* ist im Interesse ihrer Tieflage möglichst klein herzustellen, darf aber hierbei nicht zu eng ausfallen, damit die Säure im Strahl ausfließen und später der Luftstrom bequem passieren kann.

Anm. 2. Zur Konservierung des Kupfersulfatrohres *g* kann man über *m* ein Glasgefäßchen zum Auffangen und zur späteren Beseitigung des überdestillierten Wassers anbringen.

Anm. 3. Den Geisslerschen Kohlensäureapparat wende ich jetzt mit eingeschliffenen oder übergreifenden Stöpseln verschlossen (Fig. 18) gleich



Figur 18.

dem S. 17 angegebenen Chlorcalciumrohr an. Sehr handlich ist auch der von Bender und Hobein empfohlene Kohlensäureabsorptionszylinder, allein der darin zu überwindende Druck ein stärkerer.

[1] Will man an Stelle des sicheren Aspirators die Wasserstrahlsaugpumpen benutzen, so kann man deren Gang durch Einschiebung eines geräumigen leeren Waschflaschenzylinders leichter mäßigen und regulieren.

Bestimmung des Kalkes.

0·75—1 g Doppelspat werden in einem ganz geringen Überschuß von verdünnter Salzsäure unter Anwendung des Tröpfelkölbchens △ gelöst (200 ccm-Becherglas), bis auf 100 ccm verdünnt, gekocht und in lebhafter Siedehitze mit einer in einem weiten, nur drittel vollen Reagensrohr ebenfalls richtig zum Sieden gebrachten Ammonoxalatlösung gefällt und zwar mit einem reichlichen Überschusse derselben. Erst nach 12stündigem Stehenlassen des Niederschlags kann abfiltriert und mit kochendem Wasser ausgewaschen werden, worauf man naß samt Filter im Platintiegel verascht und vor dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht glüht. Größere Klumpen sind im Tiegel zu zerstoßen und in Bodennähe desselben zu bringen △. Auf diese Weise lassen sich selbst größere Mengen als 1 g Calciumoxalat durch starkes Glühen in reinen Ätzkalk überführen, was in einem Porzellentiegel nur schwierig gelingt.

Anm. 1. Es liegt bei der Kalkbestimmung der seltene Umstand vor, daß ein Fällungssalz ohne jeden Nachteil in einem größeren Überschuß zugefügt werden darf, ja sogar mit Nutzen, indem seine Gegenwart die raschere und vollständige Ausscheidung des Kalkes begünstigt.

Anm. 2. Ein wie oben beschrieben ausgefälltes Calciumoxalat läuft seiner derb kristallinischen Beschaffenheit wegen niemals durch das Filter, was sich unter anderen Fällungsbedingungen, wie Zusatz einer kalten Ammonoxalatlösung etc., leicht ereignet. Ein stundenlanges Stehenlassen des Niederschlags auf dem Wasserbade ist jetzt nicht mehr erforderlich.

Anm. 3. Der gewogene Doppelspat kann auch in einem beliebigen Überschuß an Salzsäure oder Salpetersäure gelöst werden. In diesem Falle hat man die erhaltene Lösung vor der Ausfällung mit Ammonoxalat erst schwach ammoniakalisch zu machen (schwacher Geruch danach, Lackmuspapierprobe). Es ist auch gleichgültig, ob der Kalk aus ammoniakalischer, bezw. aus schwach essigsaurer Lösung gefällt wird, denn in beiden Fällen ist die Abscheidung eine vollständige. In verdünnter Essigsäure löst sich der Doppelspat nur sehr langsam auf; es gehört hierzu vor allem ein äußerst feines Pulvern desselben.

Anm. 4. Das Hauptaugenmerk ist bei der Kalkfällung auf die Benutzung eines chemisch reinen, alkalifreien Ammonoxalats zu richten. Man tut gut, sich selbst einen Vorrat desselben aus einem guten käuflichen Präparate von Oxalsäure herzustellen und zwar durch deren Umkristallisation aus kochender 3—5 prozentiger Salpeter- oder Salzsäure, welche das beigemengte Kali (oder Natron) in Lösung hält. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit zerdrückt man mittels eines knopfförmig erweiterten Glasstabes die erhaltene Kristallisation, bis gar keine Kristallhäufchen mehr zu beobachten sind, sammelt sie auf einem geräumigen, nur mit einem groß-

löcherigen, aus einem Stück geschlagenen Platinkonus verschlossenen Trichter, welcher in eine Saugflasche eingekorkt ist und wäscht sie 3—4 mal durch Übergießen mit kaltem Wasser, worauf die Säure auf Filtrierpapier ausgebreitet völlig getrocknet wird, die Unterlage und Bedeckung 2—3 mal wechselnd. Von dieser reinen Oxalsäure wägt man sich zur Fällung immer eine annähernd nötige Menge ab, z. B. für 1 g Calciumkarbonat = wenigstens 1·5 g (Theorie = 1·26 g), indem man ihre wässerige Lösung zuvor mit Ammoniak neutralisiert. Eine Probe davon darf in einer Platinschale unter dem Abzug verdampft absolut keinen sichtbaren Rückstand hinterlassen.

Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure im Wasser [VI].

Man schüttet zu diesem Zweck in einen 250—300 ccm fassenden Kochkolben 2—3 g reinen im Platintiegel frisch ausgeglühten Ätzkalk, verschließt ihn mit einem weichen Kautschukstöpsel, ermittelt nun sein Leergewicht auf einer feinen, für größere Gewichtsverhältnisse bestimmten analytischen Wage, läßt dann 200—300 ccm kohlensaures Wasser hinzufließen, schließt abermals und wägt von neuem, um die zur Analyse verwandte Wassermenge zu erfahren. Nach wiederholtem Umschwenken der Flüssigkeit wird das entstandene Calciumkarbonat wenigstens eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt unter zeitweisem Lüften des Stöpsels (Überführung in kristallinischen kohlensauren Kalk), hierauf die geklärte Flüssigkeit rasch durch ein kleines Faltenfilter gegossen, letzteres zu der im Kolben gelassenen Hauptmenge von Karbonat ohne irgend auszuwaschen zurückgebracht und nunmehr die an Kalk gebundene Kohlensäure wie in 2 auf Seite 25 bestimmt.

Anm. 1. In Gefäßen (Flaschen, Krügen) gesammeltes Wasser kühlt man vor dem Einfüllen zweckmäßig auf 4° ab und hebert es schließlich in die mit Ätzkalk beschickte Kochflache hinein, um nach Möglichkeit etwaigen Kohlensäureverlusten beim Einfüllen zu begegnen; Röhren und Hähnen entströmendes Wasser jedoch kann man einfach zufließen lassen. Aus Quellen zutage tretendes Wasser (Schachte, Bassins etc.) füllt man vorteilhaft in der Weise ein, daß man den betreffenden Kolben mit einem doppelt gebohrten Kork abschließt, durch dessen Öffnungen zwei 11—12 cm lange Röhren *a* und *b* gehen, deren eine *a* nur wenig oberhalb, die andere *b* eine Kleinigkeit unterhalb des Korkes endigt. *a* befindet sich während der Füllung unter dem Wasserspiegel (Kolben in einemfort schwenken), wogegen die Kolbenluft aus der in die Luft ragenden Röhre *b* entweicht.

Anm. 2. Kommt in einem Kohlensäuerling gleichzeitig Alkalibikarbonat vor, so gibt man außer dem Kalk eine zur Umsetzung des ersteren in löslichen doppeltkohlensauren Kalk hinreichende Menge Chlorcalcium in die Füllflasche.

Kaliumpyrochromat, $K_2Cr_2O_7$ [VII].*

Zur Bestimmung des Chroms[1] löst man 0·75—1 g Kaliumpyrochromat in einer 500—600 ccm fassenden Berliner Porzellan-Henkelschale in etwa 50 ccm Wasser auf, fügt 10 ccm konzentrierte Salzsäure und 25—30 ccm Alkohol hinzu und erwärmt solange, bis die Flüssigkeit eine rein grüne Farbe angenommen hat und der größte Teil des überschüssigen Alkohols verdampft ist. Darauf verdünnt man das ganze auf etwa 300 ccm, kocht, fügt der siedenden Flüssigkeit 2 g reines Hydroxylaminchlorid hinzu und fällt nun sofort die vom Feuer genommene Lösung unter stetem Umrühren mit einem mäßigen Überschuß von Ammoniak. Der violettrot gefärbte Niederschlag wird direkt auf 2 bereit gehaltenen Filtern gesammelt, mit kochendem Wasser ohne Benutzung der Saugpumpe ausgewaschen, genügend getrocknet, mit den Filtern zusammen im Platin- oder Porzellantiegel verascht, geglüht und gewogen. Das absolut farblose Filtrat wird zunächst in einer größeren Schale bis auf etwa 100 ccm Volumen konzentriert, alsdann in eine tiefe kleinere Rundschale (250 ccm Inhalt) gegossen und darin scharf zu einer körnigen Masse eingetrocknet, zum Schluß unter fortwährendem Rühren, worauf man den Rührstab entfernt,[2] $^1/_2$—1 Stunde auf dem offenen Nickelbade bei ca. 150° erhitzt und nun erst alles Ammonsalz mit der direkten Flamme verjagt. Es empfiehlt sich, hierzu eine Rundflamme (Fletscher-Siebbrenner), bedeckt mit einem Messingdrahtnetz und einer Lage Asbestpapier, zu nehmen △. Sobald keine Dämpfe mehr entweichen, läßt man erkalten, löst in höchstens 5—10 ccm Wasser, filtriert von vorhandenen Unreinigkeiten (Kieselsäure, Kohle etc.) durch ein kleines Filter ab (Bechergläschen),[3] fügt einige Tropfen Salzsäure hinzu und verdampft schließlich alles Filtrat portionsweise in einem mittelgroßen gewogenen Porzellantiegel (50—60 ccm Inhalt), denselben hierbei

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **26**, 1786.

[2] Technik: Vorausgehende Reinigung mit einem Spatel (bezw. dicken Platindraht) und darauf Abspritzung beider Stäbe mit einer minimalen Menge Wasser (ganz feiner Spritzflaschenstrahl!). Auch genügt mitunter ein bloßes mechanisches Abputzen mit einer Federbürste. Bei Abspritzungen muß hinterher noch etwas getrocknet werden.

[3] Bei sparsamem Gebrauch von Wasser und geschicktem Arbeiten kann man das Filtrat direkt im gewogenen Tiegel auffangen.

nie über zwei Drittel seines Volumens mit der Flüssigkeit anfüllend. Dem Eindampfen auf dem Wasserbade folgt das Trocknen im Luftbade bei etwas höherer Temperatur (Nickelbecher oder Kupferschrank) und am Ende ein schwaches Glühen (bedeckt!) mit der Gasflamme (3—4 cm hoch), worauf das resultierende Kaliumchlorid gewogen wird. Dasselbe darf bei der Glühoperation nicht zum Schmelzen kommen, weil sonst Verluste zu befürchten sind. — Die prozentische Berechnung ist auf Cr_2O_3 und auf K_2O zu beziehen.

Anm. 1. Läuft das Chromfiltrat schwach rötlich gefärbt durch, so ist das nur ein Zeichen von einer stattgefundenen unvorschriftsmäßigen Ausfällung desselben. Läßt man aber wirklich unter ununterbrochenem raschen Umrühren behutsam das Ammoniak (1 : 1) zufließen und beobachtet dabei genau den Moment, wo eine kleine Menge Niederschlag sich nicht mehr löst, so hat man von diesem Punkte ab den erlaubten geringen Überschuß an Ammoniak nunmehr vollkommen in seiner Gewalt und ein farbloses Filtrat. Nur ein größerer Überschuß von Ammoniak wirkt etwas lösend auf das violette Chromhydroxyd ein. In einem solchen Falle ist nachträglich solange auf dem Wasserbade zu erwärmen, bis die über der Fällung stehende Flüssigkeit farblos erscheint.

Anm. 2. Das Glühen und Wägen des Chromoxyds erfolgt am zweckmäßigsten in einem Platintiegel. —

Seit mehreren Jahren bereits sparen wir uns im hiesigen Laboratorium die gesonderte Reduktion des Chromats durch Alkohol dadurch, daß wir zu der wässerigen mit etwas Salzsäure versetzten Lösung des chromsauren Kalis direkt die nötige Menge von Hydroxylamin- oder Hydrazinchlorid hinzufügen, bis zur völligen Grünfärbung der Flüssigkeit erwärmen und darauf die kochende Lösung mit einem mäßigen Überschuß an Ammoniak fällen. —

Die Hydroxylamin- bezw. Hydrazinmethode hat vor der früheren Fällung des Chroms nur mit Ammoniak die folgenden Unterschiede und Annehmlichkeiten aufzuweisen: Erstens fällt das Chrom nicht in der Form des graugrünen, schwer filtrierbaren, Glas und Porzellan angreifenden Trihydroxydes,[1] sondern als violettfarbiger Niederschlag heraus, der die soeben erwähnten schädlichen Eigenschaften ganz und gar nicht besitzt, und zweitens löst ein geringer Überschuß von Ammoniak kein Chrom mehr auf. Das notwendige Vertreiben des Ammoniaks bei der alten, sicher nur in Platinschalen ausführbaren Methode, kann die schlechten

[1] Wilm, Ber. d. D. chem. Ges. **12** (1879), 2223.

Filtriereigenschaften des Niederschlages bis zur totalen Verstopfung der Filterporen erhöhen und damit ein Auswaschen unmöglich machen. —

Mangansulfat, $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ [VIII].[1]

1. Die Wasserstoffsuperoxydmethode (Bestimmung des Wassers, des MnO und der SO_3 in ein und derselben abgewogenen Menge).

Man wägt in einem Porzellantiegel (mit Deckel) 0·75—1 g lufttrockenes, unmittelbar vorher zerstoßenes Salz ab und trocknet es allmählich im geschlossenen Luftbade (Kupferschrank)[2] bei 100—225°, wobei alles Wasser vollkommen entweicht und Gewichtskonstanz eintritt. Dieser Trockenrückstand wird unter Zusatz von 5 ccm verdünnter Salzsäure in wenig Wasser durch gelindes Erwärmen gelöst, die Lösung quantitativ in eine geräumige Porzellanschale gegossen, auf ca. 100 ccm verdünnt und jetzt das Mangan mit einem Gemisch von 40—50 ccm 3—5 proz. Wasserstoffsuperoxyd und 10—20 ccm konzentriertem Ammoniak als schwarzbraunes Manganhyperoxydhydrat (MnH_2O_3) gefällt. Man achte auf einen entsprechenden Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd, was sich stets sicher durch das fortdauernde, äußerst feinblasige Perlen der Flüssigkeit nach dem Umrühren derselben (sog. Blitzen) kundgibt, worauf man die Fällung 10—15 Minuten auf dem Wasserbade bedeckt erhitzt, abfiltriert, mit kochendem Wasser bei anfänglichem Zusatz von etwas verdünntem Ammoniak sorgfältig auswäscht (Platindeckelprobe) und den reinen Niederschlag zusammen mit Filter noch feucht im Platintiegel verascht. Bei Benutzung eines Porzellantiegels trocknet man zunächst einige Zeit im offenen Luftbade (s. S. 37). Das Ausglühen des erhaltenen hellbraunen Manganoxyduloxyds (M_3O_4), am Ende vor der

[1] Wird aus wässeriger Lösung bei Temperaturen zwischen 7 und 20° C. erhalten. Es ist isomorph mit dem Kupfervitriol (triklin). Das mit 7 Mol. H_2O kristallisierende Mangansulfat bildet sich unterhalb 6° und hat die Gestalt des Eisenvitriols. Zwischen 20—30° (Sommerwärme) kristallisiert das Mangansulfat mit 4 Mol. Wasser.

[2] Vorzüglich für diesen Zweck ist das auf S. 266 näher beschriebene Nickelluftbad geeignet, da man bei demselben schon unter Anwendung eines einzigen Flachbrenners mit Leichtigkeit höhere Temperaturen erreicht.

Gebläseflamme (Porzellantiegel),[1] ist noch ein- oder zweimal zu wiederholen bis zur Gewichtskonstanz. Ein solches Präparat löst sich bereits kalt sogleich in einem Gemisch von Salzsäure (1 : 1) und Wasserstoffsuperoxyd. Es darf keine unlöslichen Flocken von Kieselsäure hinterlassen.

Die Bestimmung der Schwefelsäure in dem Manganfiltrat erfolgt genau wie bei 2 S. 3.

Eine Gesamtanalyse mit ein und derselben Substanzmenge würde sich so stellen, daß man das im Nickelbecher von allem Wasser befreite Sulfat in Wasser und Salzsäure löst, das Mangan durch Wasserstoffsuperoxydammoniak abscheidet und im Filtrate dieses Niederschlages nach dem Vertreiben des Ammons und Ansäuren mit Salzsäure die Fällung der Schwefelsäure nach I vornimmt. —

2. Die Natriumkarbonatmethode.

Zur Fällung des Mangans als Karbonat versetzt man die neutrale oder nur schwach saure Lösung von 0·75—1 g Mangansulfat in 100 ccm Wasser (Porzellanschale oder Becherglas) bei Siedehitze mit einem geringen Überschuß von Sodalösung (1 : 10 Wasser), kocht den erhaltenen Niederschlag noch einige Minuten, läßt hinreichend absitzen und filtriert, das Auswaschen desselben auf dem Filter solange fortsetzend, bis das ablaufende Filtrat auf Platin keine Spur von Verdampfungsrückstand mehr zeigt. Die weitere Behandlung des Niederschlags erfolgt wie oben bei 1.

Da mitunter feine Teilchen des Mangankarbonats beim Auswaschen mit durch die Filterporen gehen, bedient man sich zum Sammeln des Niederschlags vorteilhaft eines Doppelfilters. Auch können bei dem Eindampfen des Filtrats geringe gelöst gebliebene Manganmengen (Manganbikarbonat) zum Vorschein kommen, welche alsdann am besten für sich abzufiltrieren sind u. s. f. Weiterhin beachte man die Schwerauswaschbarkeit des dem Niederschlag beigemengten Natriumkarbonats: Es darf also das geglühte Manganoxyduloxyd, angefeuchtet, empfindliches Lackmuspapier nicht blau färben. In einem solchen Falle bringt man dasselbe mit Wasser auf ein kleines Doppelfilter, wäscht es heiß aus und verascht es nochmals in demselben Tiegel.

[1] Bei Benutzung eines Platintiegels ist ein Ausglühen vor dem Gebläse nicht anzuraten.

Aus den eben angeführten Gründen ist die stets glatt verlaufende Fällung des Mangans mit Wasserstoffsuperoxyd der mit Natriumkarbonat bedingungslos vorzuziehen, sowie auch rationeller für die im Filtrat leichter auszuführende Schwefelsäurebestimmung, insofern sich der Karbonatfällung auch kleine Mengen von nur schwierig zu entfernendem basischem Mangansulfat beimischen können.

Kupfervitriol, $CuSO_4 + 5H_2O$ [VIII a.].

1. Die Hydrazinmethode,[1] die zweifellos zu den genauesten und elegantesten Fällungen gehört, welche die quantitative Analyse besitzt. Man nimmt zur Ausführung der Analyse 0·3 bis 0·5 g Kupfersulfat, bringt dasselbe in einem Bechergläschen durch heißes Wasser in Lösung und gießt letztere unter Umrühren in eine geräumige Berliner Porzellanschale, in welcher sich eine Auflösung von reinem Ätznatron (5 g NaOH : 50 ccm H_2O) befand.[2] Da das Kupfersulfat der Lauge in der Kälte zugefügt wird, so entsteht zunächst ein blaßblauer, wenig sichtbarer Niederschlag von Kupferhydroxyd. Man fügt nun dieser Fällung eine bereitgehaltene, zum Kochen erhitzte 3 proz. Hydrazinsulfatlösung (ca. 2—8 ccm) hinzu und rührt unter langsamem Erwärmen auf einer Asbestplatte oder einem Wasserbade um. Es bildet sich sogleich unter Gasentwickelung Kupferoxydul, welches bei weiterem Zusatz von ungefähr 3—10 ccm der Hydrazinlösung unter Farbenumschlag in Braunrot zu metallischem Kupfer

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **33** (1900), 631.

[2] Ich möchte hier vor dem bei Anfängern sehr verbreiteten Fehler warnen, bestimmte in den Lehrbüchern oder wissenschaftlichen Abhandlungen angegebene Reagensmengen als allgemein anwendbare anzusehen. Allgemein gültige Rezepte gibt es in der quantitativen Analyse überhaupt nicht. Alle gemachten Angaben werden stets nur einen relativen Wert besitzen, denn ein für 0·3 oder 0·5 g speziell aufgeführtes Reagentienverhältnis braucht niemals auch für viel kleinere und kleinste Substanzmengen gültig zu sein. Der Analytiker ist vor allem dazu da, alle Zugaben den jeweilig vorliegenden Gemischen entsprechend anzupassen, was ihm qualitative Vorproben, Erfahrung, Übung, scharfes Beobachten und ein richtiger Blick mit der Zeit schon lehren. Eine kleine Menge Bariumchlorid fällt man mit einer kleinen Menge Schwefelsäure und nicht mit 15 ccm konzentrierter Säure, dasselbe gilt ferner von besonderen, gleichzeitig in der Flüssigkeit verlangten Lösungsmitteln, wie Ammonsalzen u. s. f.

reduziert wird. Dieser Niederschlag setzt sich rasch und gut zu Boden. Um ihn abzufiltrieren, ist es vor allem geboten, die Flüssigkeit erkalten zu lassen oder besser mit ausgekochtem Wasser zu verdünnen, damit nicht das freie Alkali das Filter zu sehr angreift. Ferner ist es sehr praktisch, ein Doppelfilter zu verwenden. Am zweckmäßigsten nimmt man hierzu nicht zwei gleich große Filter, sondern läßt das innere um etwa 2 cm im Durchmesser kleiner sein als das äußere. Man vermeidet dadurch beim Auswaschen leichter ein Übersteigen von Niederschlagpartikelchen über den Filterrand. Das Auswaschen selbst geschieht mit heißem Wasser und zwar so lange, bis die abtropfende Flüssigkeit nicht mehr mit Lackmuspapier reagiert und auch auf Platinblech verdampft keinen Rückstand ergibt. Nun trocknet man das Ganze bei 90°, verascht dann das Filter getrennt vom Kupfer in einem gewogenen Porzellantiegel, fügt darnach allen Niederschlag hinzu und glüht im Sauerstoffstrom über einer gewöhnlichen Gasflamme. Ein Glühen im Sauerstoffstrome ist jedoch nicht unbedingt erforderlich, wenn man die Vorsicht gebraucht, mit einem Platinspatel ab und zu das glühende Produkt zu lockern und allseitig mit der umgebenden Glühluft in Berührung zu bringen. Man glüht bis zur Gewichtskonstanz und kann nachträglich noch die Vollständigkeit der Oxydation zu Kupferoxyd durch schließliche Behandlung desselben mit einem Tropfen konzentrierter Salpetersäure u. s. f. feststellen.

Anm. 1. Eine sehr gute Kontrolle gewährt die Reduktion des erhaltenen Kupferoxyds durch Glühen in einem reinen Wasserstoffgas-Strome zu metallischem Kupfer und Wägung des letzteren.

Anm. 2. Das Kupfer läßt sich ferner durch Hydroxylamin in natronalkalischer Lösung und zwar gleichfalls bei einem Überschuß an Alkali quantitativ ausfallen. Der so erhaltene feinkörnige Niederschlag von Kupferoxydul ist aber weniger leicht zu filtrieren, da er bei dem Auswaschen zum Trübedurchlaufen und Höheroxydieren neigt.

2. Die Ausfällung des Kupfers als Kupferrhodanür (vgl. S. 42). Noch besser als bei Gegenwart von schwefliger Säure bewerkstelligt man diese Fällung durch Reduktion der schwach mit Salzsäure angesäuerten Kupfersulfatlösung mit Hydroxylamin oder Hydrozinchlorid und nunmehrigen Zusatz von überschüssigen Rhodankalium in der Wärme u. s. f. Der Niederschlag von Kupferrhodanür besitzt eine rein weiße Farbe. Desgleichen ist diese charakteristische Fällung in schwach essigsaurer Lösung

durchführbar. — Bei ausschließlicher Bestimmung des Kupfers wird man sich am besten des Hydrazinsulfates bedienen.

3. Die Ausfällung des Kupfers durch Natronlauge als Kupferoxyd geschieht in der Kochhitze unter Benutzung einer Porzellanhenkelschale. Man hat hierbei jeden unnötigen Überschuß von Natron tunlichst zu vermeiden, weil darin das Kupferoxyd etwas löslich ist. Weiterhin muß auf eine gründliche Auswaschung des Niederschlags und des Filters, besonders der Filterränder mit heißem Wasser gesehen werden, damit das geglühte und gewogene Kupferoxyd nicht natronhaltig bleibt. Man prüfe es darauf nach den Anfeuchten mit gutem roten Lackmuspapier. — Eine Bestimmung aller Bestandteile des Kupfervitriols in ein und derselben Substanzmenge würde derart auszuführen sein, daß man zunächst 0·5—0·8 g des Salzes im Kupfer- oder Nickelschranke bei 200—250° bis zur Gewichtkonstanz trocknet (H_2O-Bestimmung), darauf das in Wasser und ein paar Tropfen Salzsäure wieder aufgelöste Salz in alkalischer Lösung nach 1. mit Hydrazinchlorid fällt (Cu-Bestimmung) und im Filtrate davon nach dem Wiederansäuern mit Salzsäure die Ausfällung der Schwefelsäure nach Beispiel I bewirkt.

Zweiter Abschnitt.

Bestimmung von Metallen in einfachen Legierungen.

(Silbermünze, Messing und Argentan.)

Trennung von Silber und Kupfer [IX].*

Man nimmt hierzu eine auf einem Uhrglase genau abgewogene blanke Zwanzigpfennigmünze (nicht vollkommen reine Stücke müssen zuvor durch Abreiben mit Sand und Ammoniak etc. gesäubert werden). Diese kommt in ein ca. 200 ccm fassendes Becherglas und wird darin in 15—20 ccm verdünnter Salpetersäure unter Erwärmen aufgelöst, den Lösungprozeß durch einen zeitweisen Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Säure beschleunigend. Bleiben hierbei Teilchen der Legierung ungelöst (Schlacke oder kohlige Substanzen), so muß davon durch ein kleines Filterchen abfiltriert und durch Veraschen desselben in einem Porzellantiegel die Menge der ersteren bestimmt werden. Die klare, auf etwa 100 ccm gebrachte Silberkupferlösung wird nun auf dem Asbestdrahtnetz zum Kochen erhitzt, sodann die Flamme gelöscht und das Silber durch Zusatz eines geringen Überschusses von verdünnter Salzsäure gefällt. Durch Rühren und Schlagbewegungen mit dem Glasstabe tritt eine rasche Klärung der Flüssigkeit ein, so daß man sich unter erneuter Zugabe eines Salzsäuretropfens sicher von der Vollständigkeit der Silberfällung überzeugen kann. Den erhaltenen Niederschlag behandelt man in derselben Weise weiter wie S. 10. Das alles Kupfer enthaltende Filtrat wird in einer mittleren Berliner Schale eingetrocknet (Wasserbad), der Rückstand mit einigen ccm Wasser und einer größeren Menge konzentrierter Salpetersäure (10—15 ccm) aufgenommen und abermals verdunstet. Wiederholt man dieses Verfahren 3—4mal, so läßt sich das ursprünglich als Chlorid vorhandene Kupfer unter Salzsäure- bezw. Chlorabspaltung in Nitrat und letzteres durch bloßes Glühen ohne Verlust in Kupferoxyd überführen. Zu diesem Zweck löst man den Salzrest in ganz wenig Wasser und Salpetersäure, spült ihn in einem ge-

wogenen mittelgroßen Porzellantiegel und trocknet so scharf wie möglich auf dem Wasserbade ein. Hierauf folgt die Erhitzung des Trockenrückstandes auf dem offnen Luftbade. Man benutzt hierzu einen Nickelbecher von 7—9 cm Tiefe, 5—6 cm unterem und 7—9 cm oberem Durchmesser, in dessen oberem Teile 25 bis 30 mm vom Rande entfernt ein Dreieck aus Nickel- oder Platindraht befestigt ist, das Ganze getragen von einem hochbeinigen eisernen Dreifuß.[1] An Stelle der stabilen, durch Löcher gezogenen Drahthalter können auch zum Stehen zurechtgebogene Ton- oder Nickeldreiecke frei in den Becher hineingestellt werden. Das offene Luftbad kann allmählich durch Benutzung einer Rundflamme (Siebbrenner) bei gleichzeitiger Bedeckung mit Asbestpapier stark erhitzt werden, wodurch der größte Teil der Salpetersäure aus dem Kupfernitrat ausgetrieben wird. Den Rest von Salpetersäure verjagt man schließlich durch vorsichtiges Glühen mit einer langsam dem Tiegel zu nähernden zollhohen oder auch mit rotierend um den Tiegelboden zu bewegender Flamme, und nun erst glüht man 15—20 Minuten kräftig mit voller Flamme. Zersetzt man das Kupfernitrat zu unvorsichtig und rasch, so reißen die lebhaft entweichenden Stickoxyde kleine Mengen von Kupferoxyd mit und ist alsdann der Deckelboden schwarz damit beschlagen als ein Zeichen, daß Verluste entstanden sein können.

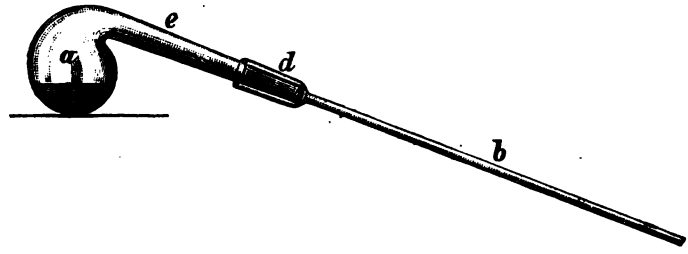
Anm. 1. Die bei der Auflösung der Münze zu verwendende Salpetersäure, desgleichen das erforderliche Verdünnungswasser muß vollkommen chlorfrei sein, um die Entstehung opalisierend getrübter Flüssigkeiten (Silberchlorid) zu vermeiden.

Anm. 2. Hinterläßt eine Probe (25—30 ccm) der reinen konz. Salpetersäure bei dem Verdampfen in einer Glas- oder Porzellanschale (Wasserbad) einen wägbaren Rückstand, was bei den zur Verfügung stehenden käuflichen Präparaten recht häufig der Fall ist, so muß man sich einen kleinen Vorrat davon selbst destillieren, wozu man den durch die folgende Zeichnung (Figur 19) leicht verständlichen Apparat benutzt.

a ist eine ca. 500—600 ccm fassende Retorte, welche nur bis zu $^1/_3$ ihres Volumens mit der zu destillierenden Säure angefüllt wird, den Retortenhals nach Entfernung des langröhrigen Trichters, wenn nötig, mit einer Kleinigkeit destillierten Wassers ausspritzend. *b* ist das Kühlrohr eines längeren Liebigschen Glaskühlers, in dessen weiterem Ansatzrohr das Retortenhalsende bei *d* rundum dicht abschließend angelegt wird. Die Retorte

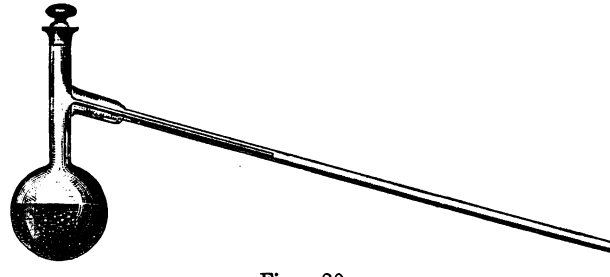
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **26**, 1497.

selbst steht auf einem Asbestdrahtnetz, wird bei *e* lose von einer eisernen Klammer gehalten und zweckmäßig mit einem gut ventilierten Rundbrenner[1] zum Kochen erhitzt. Für den Anfang der Destillation legt man ein mit etwas Wasser versehenes Kölbchen und bald darauf die für die Aufbewahrung der reinen Säure bestimmte größere Stöpselflasche vor.[2] Befindet sich nur



Figur 19.

noch eine kleine Menge Säure in der Retorte, so spült man dieselbe mit destilliertem Wasser aus und füllt sie von neuem u. s. f. In gleicher Weise kann man sich auch die konzentrierte Salzsäure destillieren. Man benutzt hier zweckmäßig als Vorlage einen größeren Kochkolben, der 100 ccm destilliertes Wasser enthält, um die zunächst entweichenden Salzsäuredämpfe zu absorbieren, wobei auch Abkühlung erforderlich ist (größere



Figur 20.

flache, mit kaltem Wasser halb angefüllte Porzellanschale). Im späteren Verlaufe der Destillation findet keine Ausstoßung von

[1] Siehe Preisverzeichnis der Firma Desaga in Heidelberg. 9. Aufl. Nr. 808—909.

[2] Das lästige Stoßen der siedenden Säure verhindert man am besten durch einige in die Flüssigkeit geworfene linsengrosse Stückchen von porösem Ton (von einem unglasierten Tonteller).

Dämpfen mehr statt. Um eine so erhaltene reine Salzsäure auf den ursprünglichen Konzentrationspunkt zu bringen, bezw. noch gehaltreicher zu bekommen, hat man nur nötig, nachträglich aus einem Kippschen Apparate trocknes Salzsäuregas unter guter Abkühlung in dieselbe zu leiten (vgl. S. 266). Die destillierte Salpetersäure kann durch Abdampfung auf dem Wasserbade entsprechend konzentriert werden.

Mit großem Vorteil lassen sich auch derartige Destillationen in den sogenannten Destillationskölbchen ausführen, deren Eingußrohr mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossen ist und deren Destillierröhre, wie die vorstehende Abbildung (Figur 20) zeigt, möglichst tief in das Kühlrohr hineinreicht.

Messing [X].*

1. Die Schwefelwasserstoffmethode.

Trennt man Kupfer von Zink in der gewöhnlichen Art (beliebig salzsaure Lösung etc.) durch Schwefelwasserstoffgas, so werden je nach den innegehaltenen Versuchsbedingungen mehr oder weniger erhebliche Mengen des Zinks zugleich mit dem Kupfersulfid gefällt, welches letztere auch durch eine nachträgliche Behandlung mit warmer verdünnter schwefelwasserstoffhaltiger Salzsäure nicht völlig davon befreit werden kann. Außerdem fällt das Kupfer in einer Form aus, in welcher es sehr leicht und am Schluß der Auswaschung fast regelmäßig trübe durchläuft, was sich einigermaßen sicher nur durch Waschen desselben mit gesättigtem kalten Schwefelwasserstoffwasser umgehen läßt. Diese Übelstände vermeidet das folgende, für bestimmte Verhältnisse ausprobierte Verfahren: 0·8—1 g blankes Messing (Drahtnetz etc.) werden in ein wenigstens 600 ccm Inhalt besitzendes Becherglas gebracht, darin durch ein Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure (10—15 ccm) gelöst, auf dem Wasserbade wieder eingetrocknet, alsdann mit 300—350 ccm Wasser und 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure aufgenommen und nun bei einer der Kochhitze nahen Temperatur mit Schwefelwasserstoffgas gefällt (Asbestteller und zollhohe Flamme). Das Becherglas wird hierbei mit einer in der Mitte durchbohrten großen Uhrschale bedeckt, durch die Öffnung eine gerade, an beiden Enden rund geschmolzene Zuleitungsglasröhre gestellt und nunmehr mit dem einen kontinuierlichen Glasstrom liefernden Schwefelwasserstoff-

apparat[1] durch einen längeren Kautschukschlauch verbunden. Man leitet solange das Schwefelwasserstoffgas ein, bis sich das gebildete Kupfersulfid tiefschwarz gefärbt auf dem Boden des Glases schnell ablagert und die darüber befindliche Flüssigkeit völlig klärt, wozu ca. $1^1/_2$ Stunde erforderlich ist. Hierauf wird filtriert, mit warmem, schwefelwasserstoffhaltigen Wasser ausgewaschen und das Kupfersulfid im Trichter (oder sauber in eine Porzellanschale gelegt) bei 90° scharf getrocknet. Jetzt trennt man den Niederschlag (Beiseitestellung im Flachschälchen) vom Filter und verascht letzteres in einem Roseschen Tiegel, fügt alsdann die Hauptmenge hinzu, erhitzt erst einige Zeit das Ganze über der gewöhnlichen Flamme und am Ende im getrockneten Sauerstoffstrome (vgl. S. 189), zunächst nur unter Anwendung der

Figur 21.

einfachen Flamme, am Schluß jedoch vor dem Gebläse. Zum Einleiten des Gases benutzt man vorteilhaft das folgende, aus Kaliglas hergestellte Rohr, dessen Spitze bis in die Mitte des Tiegels reicht. Die mit einem transportablen Fletscherblasebalg verbundene Gebläselampe steht senkrecht unter dem Tiegel und

[1] Im hiesigen Laboratorium sind hohe und breite Zylinder zur Aufnahme der Säure (HCl 1 : 1) mit Einhängezylindern für das Schwefeleisen (haselnußgroße Stücke) gebräuchlich. Man wäscht das entwickelte Gas vor seinem Gebrauch in mit destilliertem Wasser zu einem Drittel angefüllten kleinen Waschzylindern. Desgleichen kann man sich auch der Kippschen Dreikugelapparate bedienen. — Man hüte sich im allgemeinen bei der Verwendung des Schwefelwasserstoffs für quantitative Zwecke vor zu raschen Strömen, um dem Mitreißen von fremden Metallen erfolgreicher entgegenzuarbeiten (die Wirkung größerer Massen gegenüber einer Kleinmasse ist eine sehr verschiedene).

Neuerdings werden von der chemischen Fabrik Dr. Emil Jacob in Bad Kreuznach mit flüssigem Schwefelwasserstoff gefüllte Stahlflaschen für konstante Entwickelung des Gases geliefert.

zwar direkt auf der Tischplatte, indem man den Stativfuß des Tiegelgestelles nach der entgegengesetzten Seite abwendet. Die Entfernung der Lampe vom Tiegelboden ist gleich bei der Aufstellung des Apparates so zu wählen, daß ihn der wirksame Oberteil der Flamme voll trifft und nicht etwa seitlich vorbeibläst. Das Zuleitungsrohr wird auf Kork *a* eingeklammert. Der Tiegel steht entweder in einem aus dicken Platindraht geflochtenen Dreieck,[1] oder in einem Tondreieck (bei letzterem wenigstens bis zur Hälfte hindurchreichend). Man glüht in einem mäßig schnellen Sauerstoffstrome bis zum konstanten Gewicht und achtet dabei auf ein gleichmäßig schwarzes Aussehen des entstandenen Kupferoxyds. Rötliche Partien deuten auf noch vorhandenes Kupfer, bezw. Kupferoxydul, mehr gelblich aussehende auf basisches Sulfat. Ein gelegentliches Zerkleinern der kompakteren Stücke vermittels eines Glasstäbchens erweist sich als sehr förderlich, ist aber auf einem untergelegten ganzen Bogen weißen Glanzpapieres mit aller Vorsicht auszuführen der großen Härte der Substanz wegen.

Die vom Kupfer getrennte Gesamtzinklösung wird auf der Asbestplatte über der direkten Flamme bis zu ungefähr 150 ccm eingedampft, dann durch direkten Zusatz reiner Sodakrystalle (Becherglas dabei bedeckt haltend) neutralisiert, wozu man 60—70 g derselben gebraucht, und am Schluß mit einem geringen Überschuß von Natriumkarbonatlösung als Zinkkarbonat ausgefällt. Nach zehnminutenlangem Kochen dieses Niederschlags, Absitzenlassen etc. filtriert man durch ein entsprechend geräumiges Filter ab, wäscht anhaltend mit kochendem Wasser aus, bis eine auf Platin verdampfte Filtratprobe absolut keinen Rückstand mehr hinterläßt und trocknet vollkommen bei 90—95°. Niederschlag und Filter werden sodann möglichst vollständig voneinander getrennt, das Filter langsam in einem mittleren Porzellantiegel verascht (ohne hierbei den Deckel aufzusetzen), die Hauptmenge Zinkkarbonat nach genügender Wiederabkühlung hinzugefügt und

[1] Es liegt sehr im Interesse der Sauberkeit des Arbeitens, wenn man diese Dreiecke verschieden groß auf starken Nickelstativringen befestigt △. Desgleichen sind aus dickeren Nickeldrähten herzustellende Dreiecke denen aus Eisendraht entschieden vorzuziehen. Dieselben werden für die Benutzung von Platintiegeln in den Mittenlagen mit Platinblech oder -draht umwickelt △. Zum Festhalten der Tiegel muß man sich stets der beweglichen Stativringe bedienen und nicht Dreifüße nehmen, da die letzteren für die geeigneten Flammenhöhen meistens zu niedrig sind.

das Ganze bis zur Gewichtskonstanz geglüht (Gebläseflamme nicht gestattet). Größere Klumpen müssen gelegentlich mit dem Platinstab oder einer Glasstabspitze zerkleinert und möglichst auf dem Tiegelboden vereinigt werden.

Anm. 1. Das Zinkkarbonatfiltrat darf sich bei Zusatz von Ammoniumsulfid nicht im geringsten trüben.

Anm. 2. Das gewogene weiße Zinkoxyd soll bei dem Zusatz von verdünnter Essigsäure keine Gasbläschen entwickeln (CO_2!).

Anm. 3. Ein grünlich oder gelblich gefärbtes Präparat deutet auf eine geringe Verunreinigung an Eisenoxyd hin. In diesem Falle hat es sich als praktisch erwiesen, dasselbe in kalter verdünnter Essigsäure (1 : 6) zu lösen, wobei alles Eisen zurückbleibt, welches nun durch Filtration und Wägung für sich zu bestimmen ist. Desgleichen werden fehlerhafte Verunreinigungen durch Kupfer, bezw. durch Nickel zutage treten.

Anm. 4. Ein in Salzsäure unlöslicher Teil des Zinkoxydes kann aus Kieselsäure bestehen, muß ebenfalls gesondert gewogen und dann in Abrechnung gebracht werden. Die Kieselsäure kann aber auch im aufgeschlossenen Zustande vorliegen und bleibt erst nach einem scharfen Eintrocknen der salzsauren Lösung u. s. f. unlöslich zurück (S. 283).

Anm. 5. Das gewogene CuO kann durch Glühen in einem gereinigten Wasserstoffstrome zu metallischem Kupfer reduziert und als solches zur Kontrolle gewogen werden.

Anm. 6. Um Co, Ni, Fe und Mn vollständig nach der Schwefelwasserstoffmethode von Kupfer etc. trennen zu können, ist gleichfalls ein bestimmter, für viele Fälle noch auszuprobierender Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure unbedingt notwendig, denn in beliebig salzsauren Lösungen wird nicht nur Kobalt und Nickel, sondern sogar Eisen mitgerissen.

2. Die Rhodanmethode (siehe S. 34).

Zu dieser Trennungsart von Kupfer und Zink löst man 0·77 g Messing in einem kleineren Becherglase genau wie bei 1 S. 39 angegeben wurde, bringt zur Staubtrockne, nimmt die Salze mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure und 50 ccm Wasser wieder auf, versetzt mit schwefliger Säure bis die Flüssigkeit deutlich danach riecht und fällt das Kupfer mit einem Überschuß von Kaliumrhodanid (Theorie für 1 g = 2 g K. CNS; Praxis ca. 3—4 g):

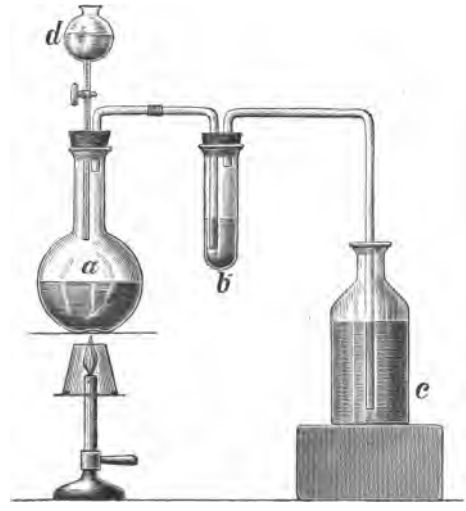
A. $CuCl_2 + 2\,K\cdot CNS = \underbrace{Cu(CNS)_2}_{\text{mit brauner Farbe leicht lösliches Rhodanid}} + 2\,KCl;$

B. $2\,Cu(CNS)_2 + SO_2 + 2\,H_2O = Cu_2(CNS)_2 + H_2SO_4 + 2\,HCNS.$

Die hierzu erforderliche SO_2 kann man sich in konz. Lösung wie folgt darstellen: Man gibt in eine 250—300 ccm Kochflasche

(Figur 22) 150 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumbisulfit,[1] läßt von dem Tröpfeltrichter *d* aus konzent. Schwefelsäure langsam zufließen, wäscht das lebhaft entweichende Gas in dem Waschzylinder *b* und absorbiert es alsdann unter gleichzeitiger Abkühlung in *c*. Späterhin kann die Gasentwickelung durch mäßiges Erhitzen von *a* unterstützt werden.

Der sich unter den obigen Verhältnissen sofort bildende körnige, schwach rosorot gefärbte Niederschlag von Kupferrhodanür setzt sich rasch ab, er ist aber, um nicht trübe durch das Filter zu laufen, wenigstens 2—3 Stunden auf dem Wasserbade zu erhitzen, bis die darüberstehende Flüssigkeit vollkommen klar erscheint. Dieselbe muß auch ganz farblos sein. Nach dem Erkalten kann nun abfiltriert und die Verbindung mit kaltem Wasser ausgewaschen werden. Man lasse das Filtrat einige Zeit ruhig stehen; zeigt sich danach noch etwas Niederschlag auf dem Boden des Glases, so gieße man die Hauptmenge der Flüssigkeit klar ab und gebe nur den Rest noch einmal durch dasselbe Filter, es nochmals kalt auswaschend. Das so erhaltene Kupferrhodanür wird bei 95° gut getrocknet und genau in derselben Weise in Kupferoxyd übergeführt, wie das in 1 S. 40 gewonnene Kupfersulfid, was infolge der Feinkörnigkeit des Rhodanürs noch entsprechend glatter und schneller von statten geht als bei jener Verbindung.



Figur 22.

Die verbleibende Zinklösung wird unter Zusatz von überschüssiger konz. Salzsäure und Salpetersäure in einer Porzellanschale eingetrocknet (Wasserbad unter dem Abzug), der Rück-

[1] Eine Flüssigkeit, welche durch die chemischen Fabriken ballonweise in den Handel gelangt.

stand mit weniger Wasser und verdünnter Salzsäure von neuem aufgenommen, von etwaigen, geringen unlöslichen Stoffen (Schwefel und Zersetzungsprodukten organischer Natur) abfiltriert und das Filtrat in der Kochhitze mit überschüssigem Natriumkarbonat gefällt u. s. f. (vgl. bei 1 S. 41).

Anm. 1. Durch die Zersetzung des überschüssigen Rhodankaliums entsteht neben Blausäure (Vorsicht!) auch eine kleine Menge Ammonsalz, daher die Zinkkarbonatfällung so lange erhitzt werden muß, bis ersteres durch den hier ein wenig größer zu nehmenden Überschuß an Natriumkarbonat vollständig als Ammonkarbonat verjagt ist (Probe mit feuchtem roten Lackmuspapier). Man vergesse also nicht das Filtrat des Zinkniederschlags mit Ammoniumsulfid auf Ausgefälltsein zu prüfen.

Anm. 2. Enthält ein Messing geringe Mengen von Zinn, so muß die zur Analyse abgewogene Menge zunächst nur mit reiner chlorfreier Salpetersäure gelöst und danach zur Staubtrockne (zum Schluß 1 Stunde im Luftbade bei 105°) gebracht werden. Durch erneuten Zusatz von konz. Salpetersäure, Wasser, Erwärmen und Abfiltrieren trennt man von der gebildeten unlöslichen Zinnsäure und behandelt nunmehr erst das Filtrat nach 1 oder 2. Eine so isolierte Zinnsäure schließt indessen Kupfer, unter Umständen sogar Zink ein (siehe die Trennung davon S. 116).

Argentan [XI].*

Diese Analyse kann gleichfalls nach der Schwefelwasserstoff- oder nach der Rhodanmethode ausgeführt werden und ist der Trennungsgang anfänglich genau derselbe wie bei dem Messing. Auch hier vermeide man bei dem letzteren Verfahren jeden unnötigen Überschuß an Kaliumrhodanid. Hat man das Kupfer mit Schwefelwasserstoff abgeschieden, so fällt man zuvörderst in dem entsprechend konzentrierten, kochend heißem Filtrat alles Zink und Nickel durch überschüssiges Natriumkarbonat, filtriert, wäscht 5—6 mal mit siedendem Wasser, löst den Niederschlag direkt auf dem Filter in warmer verdünnter Salzsäure (kleine Spritzflasche hierzu nehmen) und dampft diese Lösung der Chloride in einer Porzellanschale bis fast zur Trockne, so daß die Masse noch feucht erscheint. Inzwischen löst man in einer Berliner Schale 10—15 g chemisch reines Natron (aus metallischem Natrium dargestellt) in 50 ccm Wasser und läßt in diese starke Lauge die höchstens 10 ccm betragende Nickelzinklösung unter stetem Umrühren hineintröpfeln, worauf man das Ganze einmal momentan aufkocht, sofort stark mit kochendem Wasser verdünnt (bis auf 250—300 ccm) und das ausgeschiedene Nickel-

hydroxyd abfiltriert. Dieser Niederschlag muß sehr sorgfältig ausgewaschen werden (Platinprobe), ehe man ihn bei 95° trocknet, vom Filter möglichst vollständig ablöst, dieses für sich im Rose-schen Tiegel verbrennt, dann alle Substanz glüht und vorerst als Nickeloxyd (NiO) wägt. Es ist aber immer ratsam, das Nickel durch Glühen im Wasserstoffstrome zu Metall zu reduzieren und als solches zu wägen, nur verwende man hierzu ein absolut reines Gas, weil sonst durch Bildung von Arsen-, Schwefel- und Kohlenstoffnickel zu hohe Resultate erzielt werden. Zur Darstellung eines solchen nehme man vor allem arsenfreies Zink und reine verdünnte, mit etwas Platinchlorid versetzte Schwefelsäure (1 : 4 Wasser) und lasse das sich entwickelnde Gas durch ein Waschflaschensystem von Kalilauge (H_2S),[1] Ag-Lösung (As und Sb), warm zu haltende Kaliumpermanganatlösung (organische Substanz), Schwefelsäure und Natronkalk gehen, welches am Ende eine auf einem Horizontalbrenner schwach glühende Kupferspirale (Figur 23)

Figur 23.

abschließt.[2] Der das Nickeloxyd enthaltende Porzellantiegel braucht gar nicht stark erhitzt zu werden, eine 5—6 cm hohe Flamme ist für die Reduktion vollständig ausreichend. Nach halbstündigem Glühen läßt man im Wasserstoffstrome erkalten, wägt und wiederholt die Operation zur Kontrole der Gewichtskonstanz.

Anm. 1. Irgendwie konzentrierte alkalische Lösungen können nicht durch Fließpapier filtriert werden, weil sie dasselbe stark angreifen (Aufquellung) und dadurch eine mehr oder weniger vollständige Verstopfung der Filterporen verursachen, was das Durchlaufen der Flüssigkeit erheblich verlangsamt oder direkt verhindert.

Anm. 2. Sieht die Nickelfällung gelblich bezw. bräunlich aus, so enthält das vorliegende Argentan eine kleine Menge Eisen und hat man alsdann dieses besonders davon zu trennen (vgl. diese Trennung S. 68).

Anm. 3. Das im Wasserstoffstrom reduzierte Nickel muß sich voll-

[1] Sehr wirksam zur Entfernung von beigemengtem H_2S-Gas ist eine alkalische Bleilösung, durch Zusatz von Kalilauge zu einer Bleinitratlösung bis zum Wiederauflösen des entstandenen weißen Niederschlags erhalten. Mitfallendes unlösliches Bleikarbonat läßt man absitzen und trennt davon durch Abgießen oder -hebern.

[2] Siehe Z. f. anorg. Chem. **9**, 198.

kommen in warmer konz. Salzsäure (1 : 1) lösen. Restierende Kieselsäureflocken werden abfiltriert und besonders gewogen. Sie schließen aber häufig noch Nickelspuren ein und sind alsdann, was man an ihrer dunkleren Farbe erkennt, nach dem Glühen noch einmal mit Salzsäure zu behandeln, wobei nun vollständige Lösung des Nickels erfolgt.

Anm. 4. Fällt man eine saure Nickelzinklösung in der üblichen Art mit überschüssiger Natronlauge, so reißt der Nickelniederschlag durch Auswaschen nicht entfernbares Zinkoxyd mit.

Anm. 5. In den Filtraten des Nickelniederschlages können Spuren von Eisen und selbst Nickel auftreten. Auch beachte man einen häufig vorkommenden Eisen- und Nickelgehalt des käuflichen chemisch reinen Natrons (aus metallischem Natrium gewonnen), welcher alsdann für sich quantitativ festzustellen ist.

Anm. 6. Bei Analysen von Nickelmünzen (Cu + Ni) ist auf den Eisengehalt derselben besonders Rücksicht zu nehmen (vgl. S. 68 u. 72).

Nickel und Zink lassen sich auch in kalialkalischer Cyankaliumlösung (Wöhlers Methode) und in zitronensaurer durch Schwefelwasserstoffgas (Beilstein)[1] trennen. Das erstere Verfahren beruht auf der Tatsache, daß Nickel in der Form des Kaliumcyaniddoppelsalzes durch Kaliumsulfid nicht gefällt wird, wohl aber das Zink als weißes Sulfid. Einfachschwefelkalium stellt man sich in der Weise dar, daß man 5—10 g durch Alkohol gereinigtes Kali in 50 ccm Wasser löst, davon 25 ccm mit Schwefelwasserstoff in der Kälte vollständig sättigt und nunmehr die zweite Hälfte der bei Seite gestellten Kalilauge hinzugibt:

$$\text{I.}\quad KOH + H_2S = KSH + H_2O;$$
$$\text{II.}\quad KSH + KOH = K_2S + H_2O.$$

Ist die Flüssigkeit durch Spuren von Eisensulfid getrübt, so läßt man sie in einem hohen schmalen Zylinder längere Zeit (24 Stunden) ruhig stehen und hebert nun die geklärte Flüssigkeit von dem Bodensatz ab unter Benutzung eines hierzu an der Eisflußspitze hakenförmig umgebogenen Hebers. Eine Filtration der Lösung gelingt am besten durch ein sog. Asbeströhrchen unter Saugen (S. 7 u. 11). Behufs Trennung von Zink und Nickel versetzt man die verdünnte saure Lösung derselben mit einem reichlichen Überschuß von Kalilauge, fügt dann tropfenweise reines Cyankalium[2] hinzu, bis sich der vorhandene Niederschlag wieder vollständig gelöst hat und fällt nunmehr das Zink mit über-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **11**, 1715.

[2] Bei Wöhler benutzten wir im Göttinger Laboratorium stets selbst dargestellte verdünnte Blausäure.

schüssigem Kaliumsulfid.[1] Nach längerem Digerieren der Fällung auf dem Wasserbade wird abfiltriert, der Niederschlag mit warmem kaliumsulfidhaltigem Wasser gewaschen, auf dem Filter mit heißer Salzsäure von neuem gelöst, der Schwefelwasserstoff der Lösung fortgekocht und endlich das Zink mit Natriumkarbonat gefällt. Nach Übersättigung der Nickellösung mit starker Salzsäure, Eintrocknung, was der entweichenden Blausäure wegen nur unter einem guten, verschlossen zu haltenden Abzuge geschehen darf (Lockflamme anzünden!), Wiederaufnahme der Salzmasse mit Wasser u. s. f. erfolgt die Fällung des Nickels genau wie oben mit Natronlauge.

Anm. 1. Die Methoden von Wöhler und Beilstein haben mehr wissenschaftliches wie praktisches Interesse, weil das Schwefelzink viel zu langsam filtriert, meist die Filterporen vollständig verstopft und am Schluß regelmäßig trübe durchläuft. Aus diesem Grunde ist auch die Fällung von Zinklösungen überhaupt durch Schwefelammonium nicht verwertbar (selbst ein längeres Kochen des Niederschlags gibt ihm keine besseren Filtriereigenschaften).

Anm. 2. Da Kali-, Natron- und Alkalisulfidlauge bei längerem Stehen die Glasgefäße stark angreifen und alsdann Tonerde und Kieselsäure enthalten, so empfiehlt es sich, bei genauen Analysen die zur Fällung erforderlichen Mengen dieser Reagentien unmittelbar vor ihrem Gebrauch abzuwägen (Kali und Natron), bezw. frisch zu bereiten (Alkalisulfide).

Anm. 3. Wenn sich bei der Wöhlerschen Methode durch den Zusatz der Blausäure der zinkhaltige Nickelniederschlag nicht klar löst, so ist etwas Eisenhydroxyd vorhanden, das man abfiltriert, wäscht, auf dem Filter in Salzsäure löst und für sich mit Ammoniak fällt (S. 18 u. 68).

[1] In Ermangelung reinen Kalis wird Natriumsulfid genommen.

Dritter Abschnitt.

Metallbestimmungen. — Trennungen der Schwefelammoniumgruppe (inklusive derjenigen des Kupfers).

1. Trennungen von Monoxyden: [Mn von Zn und Ni durch H_2O_2]

2. Trennungen der Sesquioxyde von den Monoxyden und von einander:

[Mn, Fe und Al von Cr; im Anschluß Mn von Cu; Fe von Zink und Nickel; im Anschluß Fe von Cu; Fe von Kobalt; die Acetat-, Succinat- und Bariumkarbonatmethode; Mn von Co, Ni und Zn in cyankalischer Lösung durch H_2O_2].

Die Wasserstoffsuperoxydmethoden im Zusammenhang mit den älteren Trennungen.

Die quantitativen Fällungen mit Wasserstoffsuperoxyd gewähren dem Analytiker große Vorteile, weil bei dessen Gebrauch einerseits nur Wasser (Wasser mit wenigen Prozentteilen von oxydiertem Wasser) in die Analysen hineingelangt und andererseits die damit erzeugten Niederschläge die trefflichsten Eigenschaften bezüglich ihrer Unlöslichkeit, Filtrierbarkeit und Schwere besitzen,[1] so daß man das Wasserstoffsuperoxyd mit Recht als das Ideal eines Fällungsmittels bezeichnen darf. Leider entsprechen die Handelspräparate nicht allen an sie zu stellenden wissenschaftlichen Anforderungen, daher man noch gezwungen ist, sich selbst reines Wasserstoffsuperoxyd durch Destillation der konzentrierten käuflichen Lösungen im Vakuum[2] herzustellen. Die folgende Figur stellt einen praktischen Apparat hierzu dar.

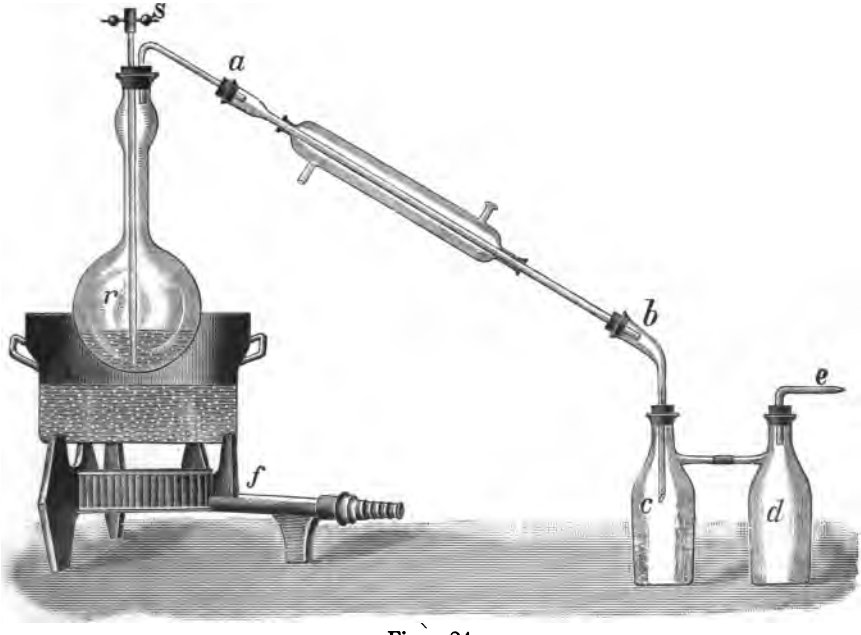
Der starkwandige eingeschnürte Kochkolben faßt 2—$2^1/_2$ Liter. Er enthält das unten kapillare Luftzufuhrrohr *r*, regulierbar durch die auf einem Kautschukschlauch sitzende Klemmschraube *s*, und das vermittels eines Kautschukstöpsels *a* mit dem Liebigschen Kühler verbundene Destillierrohr. *b* ist ebenfalls ein weit ausge-

---

[1] Wozu für den Fall ihrer Wiederauflösung die überraschend leichte und schnelle Löslichkeit in kalten wasserstoffsuperoxydhaltigen Säuren kommt, von welchem ausgezeichneten Verhalten selbst einige der geglühten Oxyde keine Ausnahme machen.

[2] Ber. **27**, 2231 und Wolffenstein das. 3307.

bohrter Kautschukkork in luftdichter Verbindung mit einem Vorstoß und den je 500 ccm fassenden Saugflaschen *c* (mit Wasser zu kühlen) und *d*. Mit *e* steht die Wasserstrahlpumpe in Verbindung. Um Überspritzen der mitunter lebhaft aufwallenden Flüssigkeit zu verhüten, gebe man höchstens 300—350 ccm Wasserstoffsuperoxyd in den Destillierkolben. Bei den ersten Destillationen bringe man hinter *e* ein Quecksilbermanometer[1] an und lasse während der Destillation minimale Luftmengen zur Ausprobierung der betreffenden Saugverhältnisse durch *r* treten



Figur 24.

(Stärke der Saugpumpe und Herstellung eines Vakuums von ca. 50 mm Quecksilberdruck), nach einiger Übung kann man sich aber beides ersparen. Zum Schutz einer etwaigen Explosion umschlingt man den Destillierkolben mit einem Handtuche oder setzt eine von zwei senkrechten Leistenspalten getragene starke Glasscheibe bezw. einen Drahtgitterständer davor. Das Wasser des Wasserbades befindet sich im leichten Kochen. Unangenehmes Stoßen der Flüssigkeit beobachtet man manchmal im

[1] Vgl. Gattermann, Praxis d. org. Chem. IV. Aufl. S. 28.

Beginn der Destillation, es macht jedoch bald einem ruhigen Sieden Platz. Die erste Hälfte des Destillates, welche nur äußerst wenig Wasserstoffsuperoxyd (0·1—0·3 %) enthält, wird beiseite gestellt und zu gelegentlichen Versuchen für sich auf dem Wasserbade bei möglichst gelinder Temperatur eingeengt (500 ccm geben 50 ccm einproz. Wasserstoffsuperoxyd), die zweite Hälfte aber vollständig abdestilliert. Sie liefert ein für die nachstehenden einfachen Fällungen hinreichend starkes Präparat (durchschnittlich 2·5—4 proz.). Nach der Wiederreinigung des Kolbens mit Natronlauge (Tonerde und Kieselsäure) und Papierschleim (aus Filtrierpapier und roher konz. Salzsäure) destilliert man eine zweite Portion ab u. s. f., bis man sich im Besitze eines größeren Vorrates befindet. Eine mit Ammoniak vermischte Probe desselben muß mit wenigen Tropfen Bleiacetat einen dicken braunen Niederschlag von Bleihyperoxydhydrat liefern und dabei reichlich Sauerstoffgas entwickeln (Glimmholzprobe). Beim Eintrocknen darf es keinen Rückstand hinterlassen. Der Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd wird am schnellsten im Lungeschen Ureometer[1] oder durch Titration mit Kaliumpermanganat[2] ermittelt. Bedarf man für besondere Trennungen konzentrierterer Präparate (5 bis 6 proz.), so modifiziert man das Abdestillieren wie folgt, und für noch höhere Konzentrationsgrade verknüpft man damit die Ätherextraktionsmethode. Man verarbeitet jedesmal wenigstens 1000 ccm käufliche Lösung und zwar auf 3 Portionen verteilt. Die ersten 600 ccm Destillat davon enthalten 0·1—0·3 Gewichtsprozente Wasserstoffsuperoxyd. Das nun folgende Destillat von 200 ccm ist 2—2·5 proz. und erst das dritte von 100 ccm (in Summa) 5—8 proz. Der bei schließlich unterbrochenem Absieden aus den drei Destillationen à 330—340 ccm Rohprodukt zusammengegossene Rest von 100 ccm wird nun 12—15 mal in einem großen Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt,[3] wodurch es gelingt, demselben das Wasserstoffsuperoxyd fast vollständig zu entziehen. Nach dem Filtrieren (Glaswolle), Abdestillieren des Äthers und durch Aufnahme des Rückstandes in wenig Wasser gewinnt man 30—40 ccm zwanzig-

[1] Siehe Winklers Lehrb. d. techn. Gasanal. II. Aufl. S. 40.

[2] Winklers prakt. Übungen in der Maßanal. Neue Bearbeitung. S. 88.

[3] Bei allen Arbeiten mit konzentrierten Wasserstoffsuperoxydpräparaten ist im Hinblick auf mögliche Explosionsgefahren eine gewisse Vorsicht jederzeit geboten und niemals hierbei das Aufsetzen der Schutzbrille zu unterlassen.

und höherproz. Wasserstoffsuperoxyd. Im allgemeinen erzielt man durch zweckmäßiges Vermischen der verschiedenen letzten Destillate und der Extraktausbeute 300—350 ccm 5—6 gewichtsproz. Wasserstoffsuperoxyd. Nimmt man die Ausschüttlung mit Äther nicht vor, sondern destilliert bis zur völligen Zersetzung des letzten Restes, so bekommt man im günstigsten Falle nur 200—250 ccm 5—6 proz. Reagens.

30 gewichtsprozentiges, im Vakuum destilliertes, chemisch reines Wasserstoffsuperoxyd liefert seit geraumer Zeit die chemische Fabrik von Merck in Darmstadt. Infolge gelegentlicher Verluste durch Springen der Gefäße während des Transportes sind neuerdings die bloßen Glasflaschen innen mit Paraffin überzogen und mit einem angeschmolzenen Paraffinstöpsel verschlossen worden. Ich habe bislang nicht wahrnehmen können, daß dadurch die Genauigkeit der Fällungen irgendwie gelitten hätte, nur muß das durch Verdünnung hergestellte 3—10 proz. Reagens zur Verwendung sicher paraffinfrei sein (Filtration durch einen lose mit Glaswolle verstopften Trichter etc.). Eine Probe desselben hat rückstandslos zu verdampfen.

Für die folgenden Mangan-, Kobalt- und Nickelbestimmungen benutzt man zweckmäßig die Ammondoppelsalze derselben, da sich die einfachen Sulfate infolge ihrer Leichtlöslichkeit und Verwitterbarkeit schwieriger vollkommen rein herstellen und längere Zeit unverändert aufbewahren lassen.

Darstellung von Manganammonsulfat. Man löst in einem Becherglase ein abgewogenes Gemenge von 25 g Mangansulfat und 12 g Ammonsulfat[1] mit 50 ccm kochendem Wasser auf, filtriert in eine Kristallisierschale, wäscht mit einer Kleinigkeit Wasser aus und läßt erkalten. Das sich sofort oder nach dem Einengen ausscheidende Manganammonsalz sammelt man wie bei Seite 27. Erst wenn es völlig lufttrocken ist, hebe man es in einem gut schließenden Stöpselglase auf. Man hüte sich, solche Präparate in die Nähe von Flammen, erwärmten Trockenschränken etc. zu stellen, wodurch sie Kristallwasser verlieren. Das analoge Nickelsalz kann aus einer verdünnteren Lösung kristallisiert werden, da es schwer löslich ist. Das Kobaltsalz steht bezüglich seiner Löslichkeit etwa in der Mitte zwischen den genannten.

[1] $MnSO_4 \cdot 7H_2O : (NH_4)_2SO_4 = 25 : X$.

Einleitendes und allgemeines zum Gebrauch der Wasserstoffsuperoxydmethoden.

Die Wasserstoffsuperoxydmethoden, Einzelfällungen sowohl wie Trennungen, haben sich in einer mehr als 6jährigen Laboratoriumspraxis ausgezeichnet bewährt, was hunderte von Analysen meiner zahlreichen Praktikanten beweisen. Jeder Anfänger führt hier nach Absolvierung der einfachsten quantitativen Bestimmungen die Trennung von Mangan und Zink und von Mangan und Kupfer aus und es kommt kaum vor, daß die Analysen nicht tadellos stimmen. Die Grundlage eines guten Gelingens ist zuvörderst die ausschließliche Benutzung reiner Reagentien. Unter konzentriertem Ammoniak ist nicht die offizielle Flüssigkeit der Apotheker zu verstehen, sondern die konzentrierteste Lösung, welche KAHLBAUM, MERCK etc. liefern, bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Tatsache, daß die in den Aufbewahrungsgläsern längere Zeit stehen gebliebene Reste (besonders im Sommer!) infolge starker Ammongas-Verluste zur Verwendung meist nicht mehr geeignet sind. Der zu benutzende Eisessig ist vor dem Gebrauch einer Destillation zu unterwerfen und hierbei das allererste Destillat (ca. $^1/_{10}$—$^1/_{12}$ des Volumens) beiseite zu lassen. Der Rest im Destillierkolben, etwa $^1/_8$ des Gesamtvolumens, ist ebenfalls unbrauchbar. Die Salzsäure sei eisenfrei (S. 38) und möglichst konzentriert. Das Wasserstoffsuperoxyd, durch Verdünnen des MERCKschen chemisch reinen, beim Verdunsten keinen Rückstand liefernden 30 proz. Präparates hergestellt, wird durchschnittlich 3—6 proz. verwandt. Bei Benutzung desselben halte man sich weniger ausschließlich an eine bestimmte Anzahl von Kubikzentimetern als an einen, den vorliegenden, auszufällenden Metallmengen wirklich entsprechenden Überschuß, der mit einiger Erfahrung und Übung leicht zu treffen ist. Die Zahlenangaben für konzentrierte Salzsäure, Eisessig etc. können niemals absolute, sondern nur relative sein (S. 33) und werden sich selbstverständlich immer den angewandten Mengenverhältnissen gegenüber modifizieren. Es ist dies bei der Ausfällung des Magnesiums und Arsens als Ammonphosphat bezw. Ammonarseniat ebenso zu berücksichtigen wie bei der des Mangans als Superoxydhydrat. Die Löslichkeitsgrenzen des letzteren gegen Ammonsalze habe ich schon vor 10 Jahren zusammen mit MAC GREGORY festgestellt. Wir fanden damals in besonderen Versuchen, daß erst von 20 g Salmiak an geringe Mengen Mangan

in Lösung blieben. Diese Versuche bildeten die Grundlage zu der späteren Benutzung von 10—15 ccm konzentrierter Salzsäure u. s. f. Es kommt aber nicht bloß auf die Ammonsalzmenge allein an, sondern auch auf die Größe der Mangansalzmenge. Größere Manganmenge können unmittelbar vollständig ausgefällt werden, während sehr kleine Quantitäten davon unter den gleichen Verhältnissen anfangs überhaupt nicht fallen. So bedeutet z. B. für 0·4—0·5 g Manganammonsulfat der Zusatz von 15 ccm Eisessig[1] keine zu große Menge des letzteren, während man bei 0·2—0·4 Mangansalz völlig sicher nur 10 ccm nehmen wird. Handelt es sich um weniger als obige Mengen, so bedient man sich gar nicht mehr des Eisessigs, sondern der Salzsäure, und wird man je nach Bedürfnis 10—5 ccm davon hinzufügen. Durch spezielle Versuche ist von mir festgestellt worden, daß Milligramme von Manganammonsalz wie 0·1—0·3 mg bei Gegenwart von sehr viel Salmiak oder Ammonacetat zunächst nicht gefällt werden, daß aber die Fällung trotzdem beim Stehenlassen in der Kälte absolut vollständig erfolgt, wozu je nach den Umständen 24—48 Stunden erforderlich sind, und zwar in Acetatlösung eine längere Zeit als in Ammonchloridlösung. Diese Tatsachen lehren, daß bei Gegenwart kleinerer Manganmengen an Stelle des Eisessig ein Zusatz von konzentrierter Salzsäure treten muß, und zwar bei 0·005—0·1 Mn-Salz = 5—10 ccm und abwärts davon 2—5 ccm. Irgendwie größere Mengen Mangan werden hierbei unmittelbar vollständig, kleinste sicher genau erst beim Stehenlassen gefällt. Man wird bei der Ausfällung kleinster Mengen Mangan vorteilhafter nur kalt fällen und immer erst nach längerem Stehenlassen abfiltrieren.[2] Da, wo man bei Gegenwart kleinerer Mengen von Salmiak, aber gleichzeitigem Vorhandensein größerer Zinkmengen fällt, ist auch eine Wiederholung der Manganfällung eher geboten als umgekehrt. Das hier im allgemeinen Gesagte gilt ebenfalls für die Trennungen des Mangans von Kupfer und Nickel, aber nicht in diesem Sinne von den

[1] 0·2—0·5 g Mangansalz werden jedoch bei Benutzung von 15 ccm konz. Salzsäure sogleich vollständig gefällt.

[2] Man hat also hier genau dasselbe zu berücksichtigen wie bei vollständigen Fällungen des Magnesiums als Ammonmagnesiumphosphat und verwandten Analysen. Minimalste Manganmengen werden aber sogleich vollständig gefällt, wenn in der Lösung nur kleinere Quantitäten von Salzsäure (1—2 ccm) zugegen sind.

anderen Wasserstoffsuperoxydtrennungen, wo die zu befolgenden Einzelheiten in der Fällung bei jeder Trennung extra aufgeführt sind.

Das Ammoniak ist meist in möglichstem Überschusse anzuwenden, damit das dadurch in Lösung zu haltende Metall schon bei einer einmaligen Fällung des Mangans vollkommen von dem Mangan getrennt wird. Das freie Ammoniak wirkt so gut wie gar nicht lösend auf die gefällten Hyperoxydhydrate ein.

A. Trennungen in ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd.

Trennung von Mangan und Zink[1] [XII].*

Praktische Regel: 1. Für ca. 0·4—0·5 g Mangansalz = 10—15 ccm Eisessig oder 15 ccm konz. Salzsäure. — 2. Für ca. 0·2—0·4 g Mangansalz = 10 ccm Eisessig[2] bezw. 10 ccm konz. Salzsäure. — 3. Bei kleineren Mengen Mangansalz wird man vorteilhafter nur Salzsäure verwenden (10—5 ccm). — 4. Bei Milligrammen Mangan genügen 2—5 ccm Salzsäure. Bei Spuren Mangan nehme man die Fällung nur in der Kälte vor und lasse das Gemisch danach längere Zeit stehen, das letztere um so mehr, wenn die Fällung beispielsweise bei Zusatz von 2—3 ccm Eisessig bewerkstelligt worden war.

Diese Trennung wird man folgendermaßen ausführen. 0·8 bis 1 g des Zinkmangansalzgemisches (à 0·4—0·5 g) wird in 20 ccm Wasser gelöst unter nachträglichem Zusatz von 10 ccm Eisessig (Becherglaschen) und diese Flüssigkeit langsam bei tüchtigem

---

[1] Literatur: Journ. f. prakt. Chem. **43**, 402; Ber. **24**, 3945; Zeitschr. f. anorg. Chem. **10**, 405 und **12**, 137.

[2] Bei Verwendung von käuflichem Eisessig, selbst aus den besten Quellen, ist es mir des öfteren vorgekommen, daß einige Milligramme Mangan in Lösung verblieben, indessen im Filtrat beim Eindampfen auf erneute Zugaben von Wasserstoffsuperoxyd wieder zum Vorschein kamen. Es rührt das daher, daß das Wasserstoffsuperoxyd allmählich die in dem Eisessig vorhandenen organischen Verunreinigungen verbrennt. Ersetzten die betreffenden Praktikanten alsdann ihre Säure durch einen nach Vorschrift destillierten Eisessig (siehe S. 52), so war der erwähnte Lösungsvorgang des Mangans verhütet und das später gefällte Zink völlig manganfrei.

Umrühren in ein kaltes Gemisch von 50 ccm Wasser, 50 ccm konz. Ammoniak und 40—50 ccm drei- bis fünfproz. Wasserstoffsuperoxyd, in einer geräumigen Porzellanhenkelschale befindlich, recht allmählich unter stetem Umrühren gegossen bezw. eingetröpfelt (s. S. 65), hierauf die Fällung 10 bis 15 Minuten bedeckt (großes Uhrglas) auf dem Wasserbade erhitzt und nun abfiltriert. Den Niederschlag wäscht man zunächst anhaltend mit warmem verdünnten Ammoniak (1 : 3) und zum Schluß nur mit heißem Wasser aus, bis auf blankem Platin verdampfte Filtrierproben absolut keinen Rückstand mehr hinterlassen. Das Manganhyperoxydhydrat kann direkt samt Filter in einem Platin- oder Porzellantiegel verascht werden. Man glüht es kräftig bis zur Gewichtskonstanz. Das so erhaltene Manganoxydoxydul muß eine hellbraune Farbe besitzen und sich leicht zerdrücken lassen.

Das alles Zink enthaltende Filtrat wird in einer großen Porzellanschale völlig eingedampft, der Salzrest 4—5 mal mit Wasser und etwas verdünnter Essigsäure aufgenommen und von neuem verdampft.[1] Den schließlichen Rückstand löst man unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in Wasser, filtriert event. von Verunreinigungen an Kieselsäure etc. ab und fällt nun kochendheiß mit überschüssigem Binatriumkarbonat (S. 41). Die geringen Mengen von sich bildenden Ammonkarbonat müssen durch leichtes Kochen oder offenes Stehen auf dem Wasserbade erst vollkommen vertrieben werden, bevor man das gefällte Zinkkarbonat[2] abfiltriert und wie bekannt weiter behandelt (S. 42). Durch besondere Erhitzung des Eindampfrückstandes (vor seiner endgiltigen Lösung) auf einem offenen Luftbade (Nickelbecher) lassen sich die noch vorhandenen Ammonsalze bis auf ein Minimum entfernen, oder man jagt sie gleich ganz fort, indem man am Ende die Schale kurze Zeit auf dem Asbestdrahtnetz erhitzt (S. 29). Bei Fällungen in Gegenwart von Salmiak ist der direkte Trockenrückstand bis zur Verflüchtigung sämtlicher Ammonsalze zu glühen.

Anm. 1. Das gewogene Manganoxydoxydul ist auf einen zufälligen Gehalt an Kieselsäure zu prüfen, wozu man dasselbe nur mit verdünnter Salzsäure (1:2 Wasser) und etwas Wasserstoffsuperoxyd übergießt, in welchem

[1] Zur möglichst vollständigen Verjagung des mit den Wasserdämpfen flüchtigen Ammonacetats.

[2] Dasselbe besitzt bei richtiger Arbeit stets eine reine weiße Farbe. Sobald ihm nur eine Kleinigkeit Mangan beigemengt ist, nimmt es einen bräunlichen Farbenton an.

Gemisch es sich bereits in der Kälte löst (mit Glasstäbchen durch Rühren und Zerdrücken nachzuhelfen). Man beachte, daß sich hierbei Chlor entwickelt, welches das Platin angreift. In diesem Falle schütte man den Inhalt des Tiegels in ein Porzellanschälchen, oder man löse das Mangan in einem Gemisch von verdünnter Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd.

Einige Minuten mit verdünnter Essigsäure (1 : 6) verrührt, darf in dem Filtrat davon durch überschüssiges Ammon und einige Tropfen Ammonsulfid nicht die geringste Trübung von weißem Zinksulfid entstehen.

Anm. 2. Das Auswaschen des Manganhyperoxydhydrats kann anfänglich auch durch siedendheißes konzentriertes Ammoniak geschehen (je 5—10 ccm desselben hierzu im Reagenszylinder rasch aufkochen und rings um das Filter herum vom Rande desselben aus gießen), oder, was am allerwirksamsten, man süßt zunächst mit heißem 10—15 prozentigen Ammoniak-Amonacetat aus, darnach mit Ammoniak u. s. f. (siehe S. 65). Ist man nicht im Besitz eines reinen Präparates, so übersättigt man alsdann die selbst destillierte Essigsäure (ca. 15 proz. zu nehmen) mit Ammoniak.

Anm. 3. Man achte vor allem auf ein vollkommenes Ausgefälltsein des Mangans (bleibendes Perlen der Flüssigkeit (S. 31) etc.). Das Erhitzen auf dem H_2O-bade darf keinesfalls ohne direkt aufliegende Bedeckung oder zu lange ausgedehnt werden, damit dem Zink nicht zu viel Lösungsmittel durch das entweichende Ammoniak entzogen wird. Nicht stark dunkel gefärbte, mehr ins Hellbräunliche spielende Fällungen schließen Zink ein, das sich durch ein späteres Auswaschen nicht mehr entfernen läßt; es war alsdann entweder das angewandte Wasserstoffhyperoxyd zu schwach oder das betreffende Ammoniak; in beiden Fällen sind die vorgeschriebenen Volumenmengen dieser Reagentien entsprechend zu erhöhen. Die Fällungen mit Wasserstoffsuperoxyd müssen auch ohne unnötige Verzögerungen während der Operation vorgenommen werden, weil sich die Lösungen unter Sauerstoffentwickelung zu rasch zersetzen, weshalb zur Hand stehendes Reagens in kleinen Portionen immer ab und zu nachzugießen ist. Als sehr praktisch hat sich auch die Ausspülung des Tröpfeltrichters mit H_2O_2 (ca. 10 ccm) erwiesen.

Das Mitreißen kleiner Mengen Zink bei Fehlern und Ungeschicklichkeiten in der Ausführung darf niemals als ein besonderes methodisches Hindernis angesehen werden, da es ja durch eine Wiederholung der leicht und rasch auszuführenden Fällung mühelos zu verbessern ist.

Ist man zufällig ganz in Zweifel über die vorliegenden Mn- und Zinkmengen, so fällt man vorläufig das Mangan 2 mal unter Zusatz von 5 ccm konz. HCl. Diese bereits brauchbare Bestimmung gibt einem dann die am besten zu wählenden Versuchsbedingungen für die späteren Analysen an.

Erscheint das zur Wägung geglühte Zinkoxyd nicht genügend weiß gefärbt, so rührt das in der Regel von zufälligen Eisenoxydverunreinigungen her, die in gefüllten großen Arbeitssälen fast unvermeidlich sind, besonders wenn nicht alle im Gebrauch befindlichen Stative, Lampen, Wasserbäder, Staubschirme etc. von jedem einzelnen tadellos sauber gehalten werden. Löst man ein solches Zinkoxyd mit einem geringen Überschuß von verdünnter kalter Essigsäure auf (unter Umrühren mit einem kurzen Glas-

stäbchen), so bleibt das Eisenoxyd hierbei in harten Körnchen zurück und kann nun durch Abfiltrieren entfernt, gewogen und als solches charakterisiert werden. Diese Beimengungen betragen meist weit mehr als eventuelle kleine Versuchsfehler in der Methode selbst.

Anm. 4. Die Trennung des Mangans von Zink in kali- oder natronalkalischer Cyanürlösung siehe S. 76.

Anm. 5. Die nächstbeste Art der Trennung von Mangan und Zink ist die Abscheidung des ersteren durch Bromwasser (weniger gut 1—2 ccm Brom) als Hyperoxydhydrat aus schwach essigsaurer Lösung. War in der zu fällenden Flüssigkeit noch etwas freie Salzsäure zugegen, so bindet man sie vorerst durch Zusatz einer entsprechenden Menge von Natriumacetat. Die Wirkung des Broms erfolgt im Sinne der nachfolgenden Gleichung:

$$Mn(C_2H_3O_2)_2 + Br_2 + 3H_2O = MnH_2O_3 + 2C_2H_4O_2 + 2HBr,$$

wonach auch das Freiwerden von Bromwasserstoffsäure die Gegenwart einer gewissen Menge von Natriumacetat bei der Fällung bedingt. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert und mit kochendem Wasser gewaschen. Sind größere Mengen von Mangansalz vorhanden, so muß das Filtrat noch einmal mit Bromwasser behandelt werden, da leicht kleine Mengen Mangan gelöst bleiben. Um diesem Übelstande einigermaßen abzuhelfen, bewerkstellige man die Fällung in möglichst verdünnter Lösung (250 ccm durchschnittlich) und erhitze vor dem Abfiltrieren in offenem Becherglase wenigstens 1 Stunde auf dem Wasserbade bis nur noch Spuren von überschüssigem Brom sich kundgeben. Der gesammelte Manganniederschlag, welcher nicht nur etwas Zink, sondern auch Alkali mitreißt, namentlich wenn er zu plötzlich auf einmal fällt, muß wieder gelöst und nochmals gefällt werden, wozu man am besten ein Gemisch von verdünnter Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd nimmt. Auch haftet häufig ein nicht unerheblicher Teil mechanisch unentfernbar dem Glase bezw. Porzellan an. Die schließliche Sonderlösung dieser letzteren Anteile vereinigt man mit der obigen Hauptlösung.

Die Trennung des Mangans vom Zink in essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoffgas, wobei nur weißes Zinksulfid fallen soll, ist schwieriger ausführbar infolge der ungemein schlechten Filtriereigenschaften dieses Niederschlags. Auch ist von Verunreinigung des Zinks durch mitgerissenes Mangansulfid nicht ausgeschlossen. Es darf vor allem bei dieser Trennung nicht zu lange das Schwefelwasserstoffgas eingeleitet werden.

Trennung von Mangan und Nickel [XIII].

Vergleiche die praktischen Regeln bei XII.

Zur Durchführung dieser Trennung kann man vorteilhaft die Ammonsulfate der Metalle bezw. die reinen Sulfate benutzen und davon je 0·35—0·4 g abwägen. Die Ausfällung und Wägung des Mangans erfolgt genau unter den gleichen Versuchsbedingungen wie in dem vorigen Beispiel XII: Nickelmangansalz gelöst in 10—20 Wasser + 10 ccm Eisessig und alsdann gefällt durch

langsames Eingießen, oder noch besser Eintröpfeln in ein Gemenge von 50 konz. Ammoniak, 50 Wasser und 30—50 ccm Wasserstoffsuperoxyd, Auswaschung des gesammelten Niederschlags mit Ammonacetat-Ammoniak u. s. f.

Das alles Nickel enthaltende Filtrat wird bis zur Verjagung des freien Ammoniaks und der Hauptmenge des Ammonacetats eingedampft (zur Erreichung des letzteren Zweckes mehrmals), von neuem mit 150—200 ccm Wasser aufgenommen und jetzt in der Kochhitze mit überschüssiger reinster Natronlauge (aus frisch gelöstem Ätznatron) gefällt. Ein gleichzeitiger Zusatz von 10—15 ccm Wasserstoffsuperoxyd ist der Fällung und späteren Auswaschung des Nickelhydroxyds nur förderlich,[1] auf der anderen Seite die noch vorhandene geringe Menge von Ammonsalzen der Vollständigkeit der Ausscheidung nicht im geringsten schädlich, allein das Nickel fällt nicht eher heraus, bevor sich nicht sämtliches Ammonsalz in die entsprechende Natronverbindung und freies Ammoniak umgesetzt hat. Man erhitze den Niederschlag noch einige Zeit, ehe man filtriert und wäscht ihn darnach höchst sorgfältig und sehr anhaltend mit kochendem Wasser aus, da das Nickelhydroxyd gern Alkali zurückhält (Platindeckel-Probe). Nun trocknet man ihn recht vollkommen bei 90—95°, trennt ihn sodann möglichst sauber vom Filter, verascht dieses zunächst im Rosescheen Tiegel,[2] fügt die Hauptmenge hinzu, glüht mit voller Flamme 10—15 Minuten, wägt zunächst als NiO und reduziert es schließlich behufs Kontrolwägung durch mäßiges Glühen in einem reinen Wasserstoffstrom zu metallischem Nickel (s. das Nähere S. 45).

Anm. 1. Verascht man den Nickelniederschlag mit dem Filter zusammen, so wird ein Teil desselben zu metallischem Nickel reduziert, welches sich bei dem darauffolgenden Glühen nur unvollkommen wieder oxydiert. Die Wiederoxydation darf auch nicht mit einigen Tropfen Salpetersäure geschehen, weil dabei gleichzeitig Nickelsesquioxyd entsteht. Unter Umständen kann sich bei dem Glühen von Nickeloxyd auch etwas Nickelsesquioxyd bilden, besonders wenn man stark und lange glüht, oder wenn dem Niederschlage noch Spuren von Alkali anhafteten.

Anm. 2. Das erhaltene Nickel bezw. Nickeloxyd darf angefeuchtet keine alkalische Reaktion zeigen und muß sich in warmer Salzsäure (1 : 1)

[1] Über einen besonderen Zusatz von Hydroxylamin vgl. Ber. **26**, 2336.

[2] In dem hiesigen Laboratorium werden hierzu einfache Berliner und Meißener Porzellantiegel benutzt, deren Deckel die Firma Desaga mit sauberen Durchbohrungen versieht.

leicht und vollständig lösen. Ein Rückstand hierbei deutet auf Verunreinigungen an Kieselsäure oder Tonerde.

Anm. 3. Da es nicht leicht ist, das Mangan gleich bei der ersten Fällung völlig nickelfrei zu erhalten, so ist hier die ja rasch und bequem ausführbare Wiederholung der Fällung anzuraten.

Neuerdings sind auch von meinen Schülern eine Reihe glücklicher Versuche unternommen worden, das Manganhyperoxydhydrat nach dem völligen Verjagen des überschüssigen Ammoniaks in saurer Lösung abzufiltrieren.

Trennung des Chroms von Mangan, Eisen und Aluminium.

1. Trennung von Mangan und Chrom [XIV].*

a) Die Fällung des Mangans unter den gewöhnlichen Verhältnissen.

Als Ausgangsmaterial benutzt man Manganammonsulfat und Chromammonalaun. Die abgewogene Substanz (je 0·35—4 g) wird mit 50 ccm Wasser und 5 ccm konz. Salpetersäure gelöst, diese Flüssigkeit in ein Gemisch von 40 ccm und mehr 3—5 proz. Wasserstoffsuperoxyd + 40 ccm reinem Natron (1 : 5) unter Umrühren eingetragen und danach fast bis zum Sieden erhitzt. Das Mangan fällt hierbei als braunschwarzes Hyperoxydhydrat aus, während sich das Chrom unter Gelbfärbung der Flüssigkeit zu Chromsäure oxydiert. Nach dem Auswaschen, zuerst mit einem Gemisch von 20 ccm Ammoniak, wenig Wasserstoffsuperoxyd (5 ccm) und 100 ccm Wasser, zum Schluß bloß mit kochendem Wasser, wird der Niederschlag auf dem Filter durch heiße, 1 : 5 verdünnte Salpetersäure (ca. 10 ccm) unter Wasserstoffsuperoxydzusatz gelöst und abermals, wie oben angegeben, gefällt. Da sich das so ausgeschiedene Manganhyperoxydhydrat durch einfaches Auswaschen nur äußerst schwer von den letzten Natronspuren befreien läßt, so ist es vorzuziehen, den Niederschlag von neuem zu lösen und schließlich in ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung zu fällen. Nun erst wird das Mangan entsprechend getrocknet, mit dem Filter in einem Porzellan- oder Platintiegel verascht und bis zur Gewichtskonstanz kräftig geglüht. Die beiden zuerst erhaltenen natronalkalischen Filtrate (das dritte ammoniakalische enthält keine Spur mehr von Chrom), worin sich das gesamte Chrom als Natriumchromat befindet, werden angesäuert, bis auf etwa 75 ccm eingedampft und alsdann

durch 10 ccm konz. Salzsäure und 30 ccm Alkohol auf dem Wasserbade zu Chromchlorid reduziert (S. 30). Die alkoholfreie Flüssigkeit wird wieder mit Wasser bis auf ca. 200 ccm verdünnt, mit 0·5 g Hydroxylaminchlorid versetzt und gekocht, worauf man vorsichtig Ammoniak unter stetem Umrühren hinzugibt, bis sich auf weiteren Zusatz kein Niederschlag mehr bildet (vgl. S. 29—31). Ein unnützer Überschuß von Ammoniak ist natürlich zu vermeiden. Der violette Niederschlag wird 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und dann ohne Unterbrechung abfiltriert. Er ist sehr gut auswaschbar. Das Filtrat muß absolut farblos sein. Man hüte sich, zu dieser sehr rasch ausführbaren Bestimmung des Chroms ein unreines Ammoniak (pyridinhaltiges u. s. f.) zu verwenden, weil es die Vollständigkeit der Fällung benachteiligt. Das reine Chromhydroxyd wird, hinreichend getrocknet, im Platintiegel (weniger gut Porzellantiegel) geglüht und gewogen.

Beispiel. 0·3626 g $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ + 0·3375 g $Cr(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ = 0·7001 g angew. Substanz gaben = 0·0712 Mn_3O_4 = 0·0662 MnO (ber. = 0·0657 g) = 9·44 % (Theorie = 9·38 %) und 0·0536 g Cr_2O_3 (ber. = 0·0539 g) = 7·65 % (Theorie = 7·69 %).

b) Die Fällung des Mangans unter Druck.

Da bei der Trennung des Mangans von Chrom durch Wasserstoffsuperoxyd die Abscheidung in ammoniakalischer Lösung gänzlich versagt, andererseits bei der in natronalkalischer Flüssigkeit durchführbaren Analyse eine dreimalige Fällung des Mangans erforderlich ist, empfiehlt es sich hier, das Wasserstoffsuperoxyd unter Druck wirken zu lassen, wodurch schon bei einer einmaligen Behandlung damit genaue Resultate erzielt werden.

Zu diesem Zweck bringt man die abgewogenen und mit 15 ccm Wasser gelösten Substanzen in eine starkwandige, ca. 250 ccm fassende Kochflasche, in welcher sich ein Gemisch von 50 ccm 6proz. Wasserstoffsuperoxyd und 30 ccm konz. Ammoniak befindet, und verschließt alsdann den Kolben mit einem Kautschukstopfen, durch dessen Durchbohrung ein am oberen Ende kapillar ausgezogenes und zugeschmolzenes Glasrohr geht. Es dient dazu, nach der Operation den Kolben wie eine Bombe durch Stichflamme öffnen zu können. Dasselbe ist durch eine unten angebrachte Ausweitung vor jedem Herausdrücken sicher geschützt. Der Stöpsel wird mit Bindfaden fest verschnürt △ und das Glasgefäß der Vorsicht halber mit einem Drahtnetz umgeben. Die beschriebene,

äußerst einfache Einrichtung hat sich vielfach in jeder Hinsicht praktisch bewährt, so daß nur ausnahmsweise eine Zertrümmerung der Flasche vorkommt (Schutzbrille tragen!). Der vorschriftsmäßig armierte Kolben wird nun, nachdem man das Wasserstoffsuperoxyd vorerst eine Stunde lang bei Zimmertemperatur hat einwirken lassen, wobei sich bereits der größte Teil des Chromchlorids zu Chromsäure oxydiert, lose eingeklammert in einem allmählich zum Sieden gebrachten Wasserbade 1—2 Stunden erhitzt. Nach dem Wiedererkalten öffnet man die Kapillare durch behutsames Glühen derselben mit einer Gasflamme und filtriert alsdann ab. Das Sammeln und Auswaschen des Niederschlags ist das gleiche, wie oben angegeben wurde.

Bei dieser Fällung unter Druck gelingt die Trennung des Mangans von Chrom durch eine einmalige Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd. Bedingung ist aber, daß man mit einem Wasserstoffsuperoxyd arbeitet, welches mindestens sechs Gewichtsprozente davon enthält. Gleichzeitig achte man auch auf ein recht sorgfältiges Auswaschen des Niederschlags, was man sich durch vorausgehendes Dekantieren (2—3mal) sehr erleichtern kann. Hierbei fügt man jedesmal etwas Wasserstoffsuperoxyd und viel Ammoniak hinzu. Es darf mit dem nun folgenden Auswaschen auf dem Filter nicht eher aufgehört werden, als bis die durchlaufenden Filtrate nicht den leichtesten Stich mehr ins Gelbliche zeigen.

Das so gewonnene Mangan wird wieder als Mn_3O_4 gewogen, ebenso das Chrom zuerst in Chlorid übergeführt (S. 30), bei Gegenwart von Hydroxylamin mit überschüssigem Ammon gefällt und als Chromoxyd gewogen. Das gewogene Manganoxydoxydul kann auf Chrom und das Chromsesquioxyd auf Mangan geprüft werden, wofür uns ja äußerst empfindliche Reaktionen zur Verfügung stehen.

Wie sehr die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds für die absolute Reinheit des gewonnenen Manganhyperoxyds maßgebend ist, erkannte man aus speziellen Analysen, welche mit einem 2proz. Präparat gemacht waren. Bei Einwirkung von 50 ccm 2proz. Wasserstoffsuperoxyd und 20 ccm konz. Ammoniak auf 0·4522 g Chromsalz und 0·3682 g Mangansalz ($1^1/_2$ Stunden im Wasserbade unter Druck erhitzt) enthielt der Manganniederschlag noch 0·00066 g Cr_2O_3. Erhitzte man ferner die gleichen Mengen Mangan- und Chromsalz mit 60 ccm 2proz. Wasserstoffsuperoxyd und 30 ccm Ammoniak $1^1/_2$ Stunden verschlossen bei 100°, so waren in dem ausgefallenen Mangan noch 0·00043 g

Cr_2O_3 vorhanden. Das Chrom wurde bei diesen letzten Versuchen nach Auflösen des Manganniederschlags und abermaligem Fällen desselben aus dem Filtrat des Niederschlags in der Form von Bleichromat ausgeschieden und gewogen. Eine absolut vollständige und sichere Trennung des Mangans von Chrom erreicht man aber jedesmal, wenn man wenigstens 50—60 ccm 6 proz. Wasserstoffsuperoxyd + 30 ccm konz. Ammoniak verwendet und den Kolben zwei Stunden im Wasserbade erwärmt.

Bei den folgenden Fällungen braucht man sich ganz und gar nicht ängstlich an eine gerade vorgeschriebene Menge von 40, 50, 60 ccm 3 proz. Wasserstoffsuperoxyd zu halten, sondern es gilt vor allem die allgemeine Regel, soviel Reagens hinzuzufügen, als zur vollständigen Überführung des Chromoxyds in Chromsäure eben notwendig ist. Ein Gleiches hat man auch bezüglich der Erwärmungszeitdauer zu berücksichtigen. Da bei dem Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu einer alkalischen Lösung sehr rasch die Zersetzung desselben erfolgt, so erreichen verschiedene Arbeiter je nach der Güte ihrer Operationen unter Umständen auch recht verschiedene Effekte. Am besten ist es, ein konzentrierteres Präparat von 6—10 % Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd anzuwenden, und zur Übung mit der Trennung von Aluminium und Chrom in natronalkalischer Lösung zu beginnen, also hier unter Erwärmung solange Wasserstoffsuperoxyd hinzuzugeben, bis die Flüssigkeit eine rein hellgelbe Farbe angenommen hat. Nach dem Verjagen des überschüssigen Sauerstoffes durch fortgesetztes, nicht zu langes Erhitzen, Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure und Fällen mit einem kleinen Überschuß von Ammoniak wird man sich überzeugen, ob das so erhaltene Aluminiumtrihydroxyd eventuell noch kleinste Mengen von Chromhydroxyd einschließt, wovon es alsdann durch eine zweite Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd vollkommen zu befreien ist. Diese genannten Oxydationen sind so leicht zu bewerkstelligen, daß jeder Anfänger sie gleich das erste Mal erfolgreich anwendet. Von einem hartnäckigen Anhaften wägbarer Mengen des Chromoxyds kann hierbei gar keine Rede sein. Diese Oxydationen haben gegenüber den unten erwähnten auf demselben Grundprinzip beruhenden Schmelzmethoden offenbar den Vorzug größerer Einfachheit und Genauigkeit. Es gibt nur wenige quantitative Trennungsmethoden, die sich so sicher und dabei so exakt ausführen lassen, wie beispielsweise die Trennung von Chrom und Aluminium.

2. Trennung von Eisen und Chrom [XV].*

Diese Trennung gelingt einerseits unter den gewöhnlichen Verhältnissen durch die ammoniakalische Wasserstoffsuperoxydfällung, d. h. unter Wiederholung derselben; etwas schwieriger dagegen unter Anwendung einer natronalkalischen Lösung. Bei Benutzung des Druckkolbens fällt auch hier eine einmalige Ausscheidung des Eisens in ammoniakalischer Lösung vollständig genau aus. Die speziellen Versuchsbedingungen sind die gleichen wie die vorhin bei der Trennung von Mangan und Chrom ausführlich geschilderten.

3. Trennung von Aluminium und Chrom [XVI].

Bei dieser Trennung führt bereits eine einmalige Ausfällung in gewöhnlicher ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung vollkommen zum Ziele. Die Hauptsache für ein gutes Gelingen der Reaktion bleibt aber hier die Verwendung eines wenigstens 5—6 proz. Wasserstoffsuperoxyds, das man erst 1—2 Stunden in der Kälte einwirken läßt, worauf solange erhitzt wird, bis fast alles überschüssige Ammoniak vertrieben ist. Selbstverständlich muß der resultierende Niederschlag von Aluminiumhydroxyd mit größter Gewissenhaftigkeit ausgewaschen werden. Infolge der Löslichkeit des Tonerdehydrats in Natron ist bei der Scheidung von Chrom und Aluminium auch eine vorausgehende vollständige Oxydation des Chromhydroxyds in natron- oder kali-alkalischer Lösung durch überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd und eine daran sich schließende Ausfällung der Tonerde mit Ammoniak in der zuvor angesäuerten Flüssigkeit leicht ausführbar.

Anm. Es ist hier noch ergänzend zu erwähnen, daß, während für die Trennung von Eisen und Chrom die Oxydation in ammoniakalischer Lösung am glattesten verläuft, bei derjenigen von Aluminium und Chrom die natronalkalische Grundlage den Vorzug verdient.

Zur Oxydation der Chromiverbindungen zu Chromaten und deren Trennung von Eisen und Aluminium kann man sich auch der folgenden Methoden bedienen:

1. Oxydation der natron- oder kali-alkalischen Lösung durch Chlorgas, welches man sich aus einem nur aus Glasteilen bestehenden Kippschen Apparat (inkl. Waschzylinder mit Wasser) durch die Einwirkung von Salzsäure auf Chlorkalkwürfel[1] ent-

[1] Vgl. Winkler in den Ber. d. D. Chem. Ges. **20**, 184.

wickelt. Zur Ausführung dieser Bestimmung verdampft man die saure Lösung der drei genannten Metalle in einem großen ca. 200 bis 250 ccm fassenden Porzellantiegel fast bis zur Trockene, nimmt den Rückstand in etwa 50 ccm Wasser auf, fügt starke Natronlauge im gehörigen Überschusse hinzu und leitet unter fleißigem Umrühren solange Blase für Blase Chlorgas in die Flüssigkeit bis sie eine rein und intensiv gelbe Farbe angenommen hat, indem man den Tiegel hierbei durch ein mit Ausschnitt versehenes Uhrglas bedeckt hält. Nach Unterbrechung der Operation, Reinigen der Zuleitungsröhre △ und des Deckglases wird auf dem Wasserbade das überschüssige Chlor verjagt, aller Niederschlag sodann kalt in wenig überschüssiger Salzsäure (bezw. Schwefelsäure oder Salpetersäure) aufgelöst, die klare Flüssigkeit in ein geräumiges Becherglas übergeführt, rasch aufgekocht und ohne Verzug mit einem geringen Überschuß an Ammoniak[1] ausgefällt, worauf die weitere Behandlung und Trennung des Gemenges von Eisenaluminiumhydroxyd genau nach den Angaben bei der Silikatanalyse erfolgt. Das in dem Filtrat befindliche Chromat wird entweder nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Bleiacetat als Bleichromat (siehe diese Bestimmung S. 106) oder nach Reduktion durch Salzsäurealkohol als Chromihydrat ausgeschieden (S. 29).

2. Oxydation der natronalkalischen Fällung von Eisen, Aluminium und Chrom durch behutsamen, tropfenweisen Zusatz von Brom unter gelinder Erwärmung. Die Einzelheiten des Verfahrens schließen sich eng denen der Chlormethode an.

3. Die Schmelzmethode mit Salpeter (1 Teil) und calcinierter Soda (2 Teile). Hierzu fällt man Chrom, Eisen und Aluminium mit einem ganz geringen Überschuß von Ammoniak bei Gegenwart von Hydroxylaminchlorid (s. S. 30), trocknet den Niederschlag bei 90°, löst ihn vom Filter, verascht letzteres in einem Platintiegel, gibt die Hauptmenge hinzu und schmilzt das Ganze allmählich mit der 8—10fachen Menge des obigen Salpetersodagemisches zusammen. Die glühend heiß in kaltem Wasser abgekühlte Schmelze läßt man in eine Porzellanschale fallen, fügt den Rückstand im Tiegel mit Hilfe von warmem Wasser hinzu △, dampft mit Kaliumchlorat und Salzsäure ein, um das bei der

[1] Liegt nur eine Trennung von Chrom und Aluminium vor, so kann letzteres auch durch Ammonkarbonat gefällt werden; allein diese Fällung filtriert langsamer ab als der Niederschlag mit Ammoniak.

Reaktion entstandene Alkalinitrit zu zerstören, löst jetzt den Rückstand in 200—250 ccm Wasser und verfährt damit wie am Schluß von 1.

Die obigen älteren Methoden sind in der Ausführung mit weit größeren Schwierigkeiten verknüpft und lange nicht so glatt verlaufend wie die mit einem gegebenen reinen 5—10 proz. Wasserstoffsuperoxyd bewerkstelligten Trennungen des Chroms. Bei der Schmelzmethode im besonderen hat man zu berücksichtigen, daß dadurch mitunter nicht unbeträchtliche Quantitäten von Platinoxyden (0·25—1 % und mehr) in die Analysen geraten, welche durch Ammoniak teilweise wieder mitgefällt, zum Teil aber auch in Lösung gehalten werden.

Anm. Der käufliche Chromalaun ist meist verunreinigt durch Beimengungen von Eisenoxyd und Tonerde.

Trennung von Mangan und Kupfer [XVII].*

Siehe die praktischen allgemeinen Regeln auf S. 52.

Zur Trennung des Mangans von Kupfer werden je 0·35 bis 0·4 g Kupfervitriol ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) und Manganammonsulfat ($Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) in 15 ccm Wasser gelöst und der Lösung 10 ccm Eisessig zugegeben. Diese Flüssigkeit wird langsam, Tropfen für Tropfen, aus einem 50—75 ccm fassenden Tropftrichter (s. S. 43) in eine Mischung von 50 ccm konz. Ammoniak und 50 ccm 3 proz. Wasserstoffsuperoxyd hineingetröpfelt, nach vollendeter Fällung das Ganze bedeckt $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, sodann der gut abgesetzte Manganniederschlag warm abfiltriert und zunächst mit einer kalten Lösung von 10 proz. Ammonacetat in verdünntem Ammoniak, schließlich nur mit heißem Wasser tüchtig ausgewaschen. Die Ammonacetatlösung gibt man passend ebenfalls in eine kleine Waschflasche und besorgt das Spritzen der schädlichen Ammoniakdämpfe halber entweder mit einem Gummigebläse[1] oder nach Anbringung eines langen Schlauches über dem Blaserohr. Unter Umständen genügt auch ein momentanes Aufkochen des Waschmittels in einem langen, breiten Proberohr und geschicktes Aufgießen desselben den Filterrand entlang (Trichter dabei drehen). Nach erfolgtem Aussüßen trocknet man die Fällung hinreichend, verascht (mit Filter zusammen), glüht und wägt (zweimal). Auf diese Weise gelingt

[1] Siehe solche in chemischen Preisverzeichnissen.

es ohne jede Schwierigkeit, durch einmalige Fällung ein absolut kupferfreies Mangan zu erhalten. Das gewogene Manganoxydoxydul muß hellbräunlich aussehen; schwärzliche und harte Präparate enthalten Spuren von Kupferoxyd. Man löse es in Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd, wobei kein grünlicher Farbenschein[1] auftreten darf, fälle mit Ammoniakwasserstoffsuperoxyd (10+15 ccm), erwärme, filtriere (farblos!), säure mit Essigsäure an und prüfe mit Ferrocyankalium (keine rötliche Färbung!). Übrigens genügt auch ein bloßes Auflösen des Mn_3O_4 in reichlich viel Salzsäure bis zur Schwachrosafärbung, Übersättigung mit Ammoniak u. s. f.

Das erhaltene tiefblaue Filtrat verdampft man in einer Porzellanschale vollständig zur Trockne (Wasserbad),[2] erhitzt sodann im offenen Luftbade und endlich direkt auf dem Fleischer-Siebbrenner (Asbestdrahtnetz), bis die Ammonsalze verjagt sind, worauf man den gebliebenen Rückstand mit einigen Tropfen Salzsäure und etwa 50—60 ccm Wasser aufnimmt, filtriert (wenn nötig) und die Lösung in der Kochhitze mit reiner überschüssiger Natronlauge fällt (Porzellanschale). Das Kochen der Fällung wird so lange fortgesetzt, bis der bläuliche Farbenton des Kupferhydroxyds völlig in Schwarz (Kupferoxyd) übergegangen ist. Der Niederschlag wird heiß abfiltriert, anhaltend mit siedendem Wasser gewaschen (Platinprobe), getrocknet, im Porzellantiegel verascht (Filter für sich) und geglüht. Man beachte, daß die Filterasche etwas reduziertes metallisches Kupfer enthalten kann, daher es gut ist, dieselbe mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure zu durchtränken, wieder zu trocknen und nun erst die Hauptmenge des Oxyds zuzufügen. Das gewogene Kupferoxyd muß eine homogen schwarze Farbe zeigen und darf mit Wasser befeuchtet rotes Lackmuspapier nicht bläuen (schlecht ausgewaschen, daher Natron dabei). Im letzteren Falle ist es richtiger, das geglühte Kupferoxyd noch einmal zu lösen und zu fällen, als nachträglich dasselbe nur mit Wasser zu extrahieren, das zum Abfiltrieren benutzte Filter wieder zu der im Tiegel verbliebenen Hauptmenge zu geben etc., da ein Teil des Natrons beim Glühen von der Tiegelmasse chemisch aufgenommen und gebunden wird.

[1] Sehr häufig ist aber Gelbfärbung infolge von Eisenoxydverunreinigungen zu beobachten.

[2] Nimmt man den Eindampfrückstand wiederholt mit H_2O auf und trocknet von neuem, so läßt sich das überschüssige Ammonacetat ziemlich vollständig bereits mit den Wasserdämpfen verflüchtigen.

Anm. 1. Die zur Bewerkstelligung der Manganfällung ausgesuchte Tröpfelkugel hängt man am besten in den Ring eines Filtrierstatives. Sie soll einen gut eingeschliffenen Hahnschlüssel haben, den man nur schwach einzufetten (S. 2) braucht, so daß in der Durchbohrung kein Fett sitzen bleibt (erforderlichenfalls daraus mit Papier- oder Drahtstäben zu beseitigen). Er muß auch durch Bindfadenverschluß △ vor dem Herausgleiten geschützt sein. An ihrer Stelle kann auch ein einfacher, mit angeschmolzenem Glashahn versehener Trichter zur Verwendung kommen. Lassen sich am Porzellan festhaftende Manganflecken vermittelst der Federfahne nicht entfernen oder wünscht man letztere auch noch von Manganfärbungen zu befreien, so löst man in etwas Wasser unter Zusatz von einem Tropfen verdünnter Salzsäure und recht wenig Wasserstoffsuperoxyd. Nach der Wiederfällung dieser Manganlösung mit überschüssigen Ammoniak und Erwärmen vereinigt man mit den Hauptniederschlag oder benutzt zum Abfiltrieren ein kleines Extrafilter. Hat man zuviel Wasserstoffsuperoxyd genommen, so verlangsamen die aus der Flüssigkeit perlenden Bläschen in unliebsamer Weise das Durchlaufen der Flüssigkeit.

Anm. 2. Spuren von Kupfer können von dem Filter selbst zurückgehalten werden, da die Cellulose mit ammoniakalischer Kupferlösung eine lose Verbindung eingeht, daher im besonderen auch auf eine tüchtige Auswaschung des Papieres Rücksicht zu nehmen ist. Basische Ausscheidungen von Kupfersalz beim Konzentrieren des Filtrats lösen sich momentan in einem Gemisch von verdünnter Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd.

Anm. 3. Es schadet der völligen Ausfällung des Kupfers keineswegs wenn noch nicht alles Ammonsalz verjagt war, nur muß man dann die natronalkalische Flüssigkeit solange erhitzen, bis sie nicht mehr nach Ammoniak riecht und die über dem Kupferoxyd stehende Flüssigkeit absolut farblos erscheint. Wurde die Fällung des Mangans bei Gegenwart von Ammoniumchlorid bewerkstelligt, so empfiehlt sich zur Ausscheidung des Kupfers in Filtrate die Rhodanammonmethode unter Reduktion zu Cuprosalz mit Hydrazinchlorid oder mit schwefliger Säure (S. 34 u. 42).

Anm. 4. Nur selten läuft der Kupferniederschlag anfänglich trübe durch, so daß man zum Zurückgießen der ersten Filtrate gezwungen wird, bezw. zur Benutzung eines Doppelfilters.

Anm. 5. Läßt sich das getrocknete Kupferoxyd schlecht vom Filter ablösen, oder ist nur sehr wenig davon vorhanden, so verbrennt man Niederschlag und Filter zusammen und zwar recht langsam. Nur nicht hinterher eine größere vorhandene Menge von Kupferoxyd, um kleine Mengen von Metall darin zu oxydieren, völlig in Nitrat verwandeln, was leicht zu Verlusten führt (s. S. 37). Ein Gemenge von Kupferoxyd und metallischem Kupfer läßt sich auch rasch durch Glühen in einem Sauerstoffstrome oxydieren, welcher durch eine Waschflasche, mit roter rauchender Salpetersäure beschickt, hindurchgeht.

Anm. 6. Die obige Trennung führt bei absoluter Genauigkeit ebenso rasch und dabei wesentlich angenehmer zum Ziele als diejenige in beliebiger saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff.[1] Für letzteren Fall nehme man die

[1] Vgl. hierüber Zeitschr. f. anorg. Chem. **12**, 134.

Fällung in verdünnter, wenigstens 5 ccm freie konzentrierte Schwefelsäure enthaltender Lösung vor, um das Mitreißen von Manganspuren wirksam zu verhüten (S. 39). Im Filtrate von der Kupferfällung wird nach Verjagung des Schwefelwasserstoffgases das Mangan mit Wasserstoffsuperoxydammoniak gefällt (S. 31). Kupfer und Mangan lassen sich auch recht gut nach der Rhodanammonmethode trennen. Man kann hierbei genau in der für Kupfer und Zink angegebenen Manier verfahren (S. 42).

Auf meinen besonderen Wunsch hat einer meiner Privatassistenten mehr als 30 Trennungen von Mangan und Kupfer unter Zugrundelegung variierender Mengen von Mangansalz (0·001—0·4 g) ausgeführt, von denen fast alle wenigstens auf 0·1—0·15% mit der Theorie übereinstimmten, während nur drei zwischen 0·2—0·25% abwichen.

Die Fällung des Kupfers nach der Hydrazinmethode siehe (S. 33).

Die **Trennung des Eisens von Kupfer, Zink und Nickel**[1] [XVIII—XX] mit Wasserstoffsuperoxyd geschieht genau unter denselben Bedingungen wie bei XVII. Als Eisensalz wählt man passend den leicht rein zu erhaltenen Eisenammonalaun. Gegebene Lösungen mit größeren Mengen flüchtiger Säuren werden zuvor eingetrocknet, freie Schwefelsäure auf dem Luftbade abgeraucht. Die Trennung gelingt sicher mit einmaliger Fällung, wenn man nur unter beständigem Rühren aus dem Hahntrichter zutröpfelt und zum Auswaschen des Eisens 20—30proz. heißes ammoniakalisches Ammonacetat benutzt (s. vorige Trennung S. 65). Hat man infolge begangener Fehler Grund, den Niederschlag noch einmal zu lösen und zu fällen, so verfährt man hierzu wie folgt: Man breitet das Filter samt dem Niederschlag auf einer großen Uhrschale aus, bringt die Hauptmenge desselben durch Abklatschen, den Rest durch Abspritzen mit einem dünnen Wasserstrahl in ein Becherglas und übergießt dann das Filter dreimal hintereinander mit je 5 ccm heißen Eisessig (Probeglas), um auch die letzten Spuren von Eisen zu lösen. Die so erhaltenen Lösungen nebst dem am Ende für das quantitative Extrahieren des Filters erforderlichen Waschwasser (s. S. 230) werden jedesmal in das die Hauptmenge Niederschlag enthaltende Becherglas gespült und dessen Inhalt bedeckt so lange erwärmt, bis vollkommene Lösung erfolgt ist, worauf man das Eisen von neuem fällt; jedoch wird man jetzt das Fällungsgemisch entsprechend verdünnter nehmen ($10H_2O$; 25—30 konz. NH_3 und 15—20 ccm H_2O_2). War das Eisen wirklich kupferfrei, so wird in dem jetzigen Filtrate des Eisen-

[1] Vgl. Zeitschr. f. anorg. Chem. **10**, 410 und **12**, 138 (Fußnote).

Niederschlags kein blauer Farbenton mehr wahrnehmbar sein (dasselbe auf weißes Papier setzen und von oben hineinsehen).

Die vorausgehend beschriebenen Wasserstoffsuperoxydtrennungen (Mangan u. Zink etc.) lassen sich auch, wie schon hervorgehoben, bei Gegenwart bestimmter Mengen konz. Salzsäure (5 bis 15 ccm), oder Salpetersäure ausführen (vgl. das Nähere der diesbezüglichen Methoden in der Zeitschr. f. anorg. Chem. X, 405; VIII, 307 und X, 410). Für diese Scheidungen wurde weder das Eintröpfelverfahren mit Hahntrichter durchgeführt, noch die Ammonacetatwaschung angewandt, sondern die Fällung nur durch Eingießung in das Ammoniakwasserstoffsuperoxyd bewerkstelligt, unter welchen Versuchsbedingungen regelmäßig durch Ammoniak nicht auswaschbare Spuren des Lösungsmetalles mitfallen. Da aber das Manganhyperoxyd ähnlich dem Eisenniederschlag die ausgezeichnete Eigenschaft besitzt, durch ein Gemisch von Salzsäure oder Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd momentan in Lösung zu gehen, so läßt sich ohne viel Mühe und Zeitverlust rasch eine zweite Fällung (direkte Lösung des Niederschlags in der vorgeschriebenen Säuremenge auf dem Filter u. s. f.) vornehmen, welche nunmehr vollkommen exakte Resultate liefert. Nach Verdampfung des überschüssigen Ammoniaks kann das Kupfer entweder durch Ammoniumrhodanid oder bei Gegenwart freier Schwefelsäure (5 ccm der konzentrierten Säure) mit Schwefelwasserstoff gefällt werden (S. 39). War zur Lösung Salpetersäure angewandt worden, so verjagt man diese im letzteren Fall zuvor durch Einengen mit einer entsprechenden Menge überschüssiger Schwefelsäure. Bei dem Zink müssen vor dessen Fällung die Ammonsalze vollständig verjagt werden, was für das Nickel nicht nötig ist, zumal wenn man dasselbe mit einem Gemisch von Natron und Wasserstoffsuperoxyd fällt (S. 58).

Trennung von Eisen und Kobalt [XXI].*

Ein Gemenge von je ca. 0·5 g Kobaltammonsulfat und Eisenammonalaun wird in etwa 15 ccm Wasser gelöst, der Lösung eine Kleinigkeit (3 Tropfen) verdünnte Salzsäure, sowie ein Volumen von 30 ccm Eisessig zugesetzt und diese Flüssigkeit mittels Tropftrichters in ein kaltes Gemisch von 50 ccm Wasserstoffsuperoxyd und 100 ccm konz. Ammoniak eingetröpfelt. Sodann wird $^1/_2$ Stunde bedeckt auf dem Wasserbade erhitzt, das abgeschiedene Eisen-

hydroxyd noch heiß abfiltriert und zuerst mit einer warmen Lösung von 50 g Ammonacetat in 20 ccm konz. Ammoniak + 40 cm Wasser und schließlich bloß mit kochendem destilliertem Wasser ausgewaschen. Der noch feuchte Eisenniederschlag ist in warmer Salzsäure unter Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd auf dem Filter zu lösen, die Lösung zur Trockne zu verdampfen und der Rückstand mit wenig Wasser, 5 Tropfen verdünnter Salzsäure, sowie 5 ccm Eisessig zu lösen, worauf man wiederum fällt (Eintröpfelung in 25 ccm Wasser, 25 ccm Wasserstoffsuperoxyd + 25 ccm konz. Ammoniak), den Niederschlag in bedeckter Schale eine Viertelstunde bei Wasserbadwärme erhitzt, heiß abfiltriert und abermals wie oben angegeben auswäscht, um ihn am Ende zu trocknen, zu glühen und zu wägen.

Das vom Eisenniederschlag gewonnene Filtrat wird eingedunstet, 3—4 mal mit Wasser wieder aufgenommen und von neuem zur Trockne gebracht, bis schließlich nur noch eine geringe Menge von Ammonsalz vorhanden ist, welche man nunmehr nach vorangegangener Erhitzung auf dem offenen Luftbade (Staubtrockne) durch direktes Glühen über dem Fletscher-Siebbrenner (als Unterlage ein Messingdrahtnetz mit einer Lage Asbestpapier benutzend) vollkommen verjagt. Den jetzt verbleibenden Rest löst man unter Erwärmen in Königswasser, verdünnt, filtriert von etwaigen Verunreinigungen ab, verjagt alle überflüssige Säure, bringt auf ca. 100—125 ccm und fällt das Kobalt mit reiner Natronlauge, am besten unter gleichzeitigem Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd.

Nach dieser Methode erhält man durch zweimalige Fällung ein absolut kobaltfreies Eisenoxyd. Spezielle Versuche zeigten, daß die erste Eisenfällung nur noch 3—5 mg Co_3O_4 einschließt. Läßt man der ammoniakalischen Ammonacetatwaschung ein solche durch schwaches Wasserstoffsuperoxyd (dem bei seiner Destillation [S. 50] gewonnenen Vorlauf) folgen, so kann die Kobaltverunreinigung der erstmaligen Eisenausfällung bis auf 2—3 mg reduziert werden. Ähnlich günstige Resultate erhält man auch bei Ersatz der Essigsäure durch Ameisensäure.

Die Kobalt-Eisentrennung unter Zuhilfenahme der sogenannten Acetatmethode (Ausfällung des Eisens in schwachessigsaurer Lösung als basisches Acetat) liefert schwankende Resultate, da selbst nach zweimaliger Fällung mit Natriumacetat noch kobalthaltiges Eisen enthalten wird. Bei der Trennung mit bernstein-

saurem Natron schließt die erste Eisensuccinatfällung mehrere Prozente Kobalt mit ein und erst der dritte Eisenniederschlag darf als rein gelten, und endlich ist das Bariumkarbonatverfahren, abgesehen von seinen vielen Umständlichkeiten, deshalb nicht wohl anwendbar, weil das durch die Reaktion in Lösung gegangene Barium bei seiner Wiederentfernung als Bariumsulfat Kobaltsulfat mitreißt (s. S. 212).

Acetatmethode.

Außer der Wasserstoffsuperoxydmethode besitzen wir noch einige andere, allein nur zum Teil genaue Resultate liefernde Trennungsmethoden der Sesquioxyde (Fe_2O_3; Al_2O_3 und Cr_2O_3) von den Monoxyden (MnO, ZnO, CoO und NiO). Am gebräuchlichsten ist das sogen. Acetatverfahren. Versetzt man nämlich die stark verdünnte Lösung eines Eisensalzes mit Natrium- bezw. Ammoniumacetat, so färbt sich die Flüssigkeit tief dunkelrot von neutralem Eisenacetat, das sich beim Erhitzen zu basischem Acetat umsetzt, unlöslich in schwach essigsauren Lösungen:

$$FeCl_3 + 3\,Na\cdot COO\cdot CH_3 = \overset{III}{Fe}(COO\cdot CH_3)_3 + NaCl;$$

$$Fe(COO\cdot CH_3)_3 + 2\,H_2O = \underbrace{\overset{III}{Fe}(OH)_2COO\cdot CH_3}_{\text{unlösl. bas. Eisenacetat}} + 2\,HCOO\cdot CH_3.$$

Am leichtesten gelingt

1. die Trennung des Eisens von Mangan und Zink [XXII] und zwar in der folgenden Weise: Liegt, was meistens der Fall ist, eine noch stark saure Lösung beider Metalle vor, so verdampft man zunächst fast zur Trockne, löst von neuem in ca. 100 ccm Wasser (event. unter Zusatz von etwas Salzsäure), führt diese Flüssigkeit in ein großes wenigstens 600 ccm haltendes Becherglas über, neutralisiert mit reiner Natronlauge (oder Binatriumkarbonat), bis einige Flocken des sich vorübergehend bildenden Niederschlags ungelöst umherschwimmen und gibt nun Tropfen für Tropfen verdünnte Salzsäure hinzu bis die Flüssigkeit neuerdings absolut klar erscheint. Hierauf versetzt man mit überschüssigem Natriumacetat (10 ccm einer 25 proz. Lösung), verdünnt auf 350 ccm, läßt die Flüssigkeit mehrere Minuten hindurch tüchtig kochen, danach den Niederschlag sich absetzen und filtriert nun ab. Der gleichzeitig mit heißem Wasser dekantierte und ausgewaschene Eisenniederschlag wird getrocknet, geglüht

und gewogen (S. 19), das Filtrat seinerseits entsprechend konzentriert und mit Sodalösung gefällt (S. 32 u. 41).

Genau in der gleichen Art ist die Trennung des Eisens von dem Mangan [XXII] zu bewerkstelligen.

2. Eisen von Nickel [XXIII].

Unter den genannten Bedingungen fallen hier beträchtliche Mengen von Nickel zugleich mit dem Eisen heraus, lösen sich indeß durch einen nachträglichen Zusatz von verdünnter Essigsäure größtenteils wieder auf, wobei aber leicht etwas Eisen gelöst bleiben kann. Jedenfalls muß die Eisenfällung wiederholt werden. Allein auch dieses Eisen kann noch Spuren von Nickel einschließen. Die Trennung des Eisens von Kobalt ist noch mit weit mehr Schwierigkeiten verknüpft als diejenige des Nickels und hier die Acetatmethode nicht anwendbar.

Anm. Die in meiner analytischen Abteilung häufig ausgeführte Trennung des Eisens und der Tonerde von den Monoxiden vermittelst der Acetatmethode hat sich mir nur selten als wirklich zuverlässig erwiesen. Der erste Eisenniederschlag enthält immer geringe Mengen von mitgerissenem Nickel, Mangan oder Zink, so daß für genaue Trennungen also die Fällung unter recht umständlichen Versuchsbedingungen wiederholt werden muß. Dazu kommt, daß der Niederschlag fast regelmäßig schlecht filtriert (langsames und am Schluß trübes Durchlaufen) und auch etwas Eisen in Lösung verbleibt, Nachteile, welche bei der Fällung des Eisens in stark ammoniakalischer Lösung (Wasserstoffsuperoxydmethode, völlig sicher in Wegfall kommen.

Eine Vervollkommnung der Acetatmethode ist sehr erwünscht. Vielleicht verläuft sie normal, wenn man auch auf sie das von mir für die Wasserstoffsuperoxydmethode ganz allgemein durchgeführte Prinzip der sogen. umgekehrten Fällung in Anwendung bringt, d. h. die gegebene Metallsalzlösung aus dem Tropftrichter in die stark verdünnten und kochenden Acetatflüssigkeiten tröpfeln läßt. Damit läßt sich aber nicht der Übelstand umgehen, daß durch den Auswaschprozeß regelmäßig kleine Eisenmengen direkt in Lösung gehen, welche beim Eindampfen der Filtrate wieder zum Vorschein kommen.

Genauer und glatter für die Trennung des Eisens von Mangan, Zink und Nickel ist die Natriumsuccinatmethode (s. S. 206), für die Isolierung des Kobalts jedoch nur anwendbar bei Vorhandensein relativ kleiner Mengen desselben. Speziell ausprobiert wurde

im hiesigen Laboratorium die Trennung von Tonerde und Zink, bei der die übliche Art der Acetatmethode versagte, indem die erste Fällung 4—6 Prozente Zink enthielt und auch die nächstfolgende noch nicht frei davon war. Dagegen gelang überraschend gut die Succinatmethode.

Das Bariumkarbonatverfahren besteht darin, daß man das annnähernd neutralisierte Lösungsgemisch der Sesqui- und Monoxyde 6—12 Stunden mit einer Aufschwemmung von chemisch reinen Bariumkarbonat bei gelinden Temperaturen (20—30°) stehen läßt, wohei Fe(U), Al und Cr als Hydroxyde fallen, während Co, Ni, Mn und Zn gelöst bleiben. Diese Trennung setzt Chlorid bezw. Nitrate voraus, da eine Sulfatlösung auch das Mitausfallen von Monoxyd veranlaßt. Ein weiterer Übelstand der Bariumkarbonatmethode liegt in der Entfernung des durch die chemische Umsetzung $2MeCl_3 + 3BaCO_3 + 3H_2O = 2Me(OH)_3 + 3CO_2 + 3BaCl_2$ in Lösung übergegangenen Bariumchlorids als Bariumsulfat, wobei Kobalt, Nickel etc. durch Mitreißung verloren gehen kann. Das Gleiche ist auch für die Sesquioxyde bei der Beseitigung des vorhandenen großen Überschusses von Bariumkarbonat als Bariumsulfat zu befürchten (s. S. 212), so daß damit das Karbonatverfahren einen mehr qualitativen als quantitativen Wert beanspruchen darf.

B. Trennungen in natronalkalischer Kaliumcyanidlösung.

1. Mangan von Kobalt [XXIV].*

0·4—0·5 g Mangan- und Kobaltammonsulfat werden in 10 bis 15 g Wasser gelöst und mit einem Tropfen Salzsäure versetzt, um die Bildung von basischem Salz zu verhüten. Andererseits werden in einer Porzellanschale, vorteilhafter einer Platinschale, 6 g Natron aus Natrium und 3·5 g völlig reines Cyankalium in 50 ccm Wasser gelöst. In die letzte erkaltete Lösung tröpfelt man langsam die Kobaltmanganlösung unter fortwährendem Umrühren ein, wobei anfänglich ein grünbräunlicher Niederschlag von Metallcyanür ausfällt, der aber schnell wieder verschwindet,

nur eine Spur Mangan wird hierbei zu braunem Manganoxyd oxydiert und bleibt als solches ungelöst zurück. Der erhaltenen Mangan-Kobalt-Cyankaliumlösung fügt man nun 25—30 ccm 3—5 proz. Wasserstoffsuperoxyd hinzu, worauf die Manganhyperoxydfällung bedeckt eine gute halbe Stunde auf kochendem Wasserbade erwärmt wird. Nach nunmehriger starker Verdünnung der Flüssigkeit auf 250—300 ccm und Wiederabsetzenlassen filtriert man den Niederschlag und wäscht ihn sorgfältig mit kochenden Wasser aus, bis eine auf Platin verdampfte Probe keinen wesentlichen Rückstand mehr gibt. Hat man dieses erreicht, so löst man das Manganhyperoxydhydrat auf dem Filter wieder auf, indem man es zwei- bis dreimal mit einem erwärmten Gemisch von verdünnter Salzsäure und Wassersoffsuperoxyd überschüttet, dabei den Trichter bedeckt haltend (Sauerstoffentwickelung!) und die Masse mit einem Glasstäbchen zerteilend. Schließlich wäscht man mit warmem Wasser nach und fällt das Filtrat mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd, erwärmt, filtriert, glüht und wägt als Mn_3O_4. Zur Bestimmung des Kobalts wird das natronalkalische Filtrat mit 10 ccm konz. Schwefelsäure stark sauer gemacht und zunächst auf dem Wasserbade, zuletzt auf offenem Luftbade event. Asbestplatte bis fast zur Trockne verdampft, denn erst durch das Abrauchen des größten Teiles der überschüssigen Schwefelsäure zersetzt sich das als farbloses Kobaltikaliumcyanid vorhandene Kobalt und verwandelt sich wieder vollkommen in rotes Sulfat. Das zurückbleibende Salzgemisch wird jetzt nur in heißem Wasser gelöst, etwa vorhandene Kieselsäure abfiltriert und am Ende das Kobalt als schwarzes Hyperoxydhydrat mit einem Gemisch von 10 g Natron, 10 ccm Wasser und 30 ccm Wasserstoffsuperoxyd gefällt. Nach dem Erwärmen filtriert man die Fällung ab, wäscht sie mit heißem Wasser aus, trocknet, glüht (das sauber vom Niederschlag befreite Filter zunächst für sich veraschend) und wägt als Co_3O_4 und Co (s. S. 45 u. 207).

Die Fällung des Kobalts als Hyperoxydhydrat ist derjenigen als Oxydhydrat vorzuziehen, da dieser Niederschlag leichter filtriert und rascher auswaschbar ist. Auch erwies sich hierbei die spätere Wägung desselben in der Form von Co_3O_4 als zuverlässiger.

Das gewogene Mn_3O_4 muß ein hellbräunliches Aussehen besitzen. Man prüfe es besonders auf einen möglichen Eisengehalt, welcher von einem ungenügend reinen Cyankalium herrührt. Im

letzteren Falle hat man auch das erhaltene Co darauf zu untersuchen. Außerdem ist bei dem Arbeiten in natronalkalischen Lösungen eine Verunreinigung der Präparate durch kleine Mengen Kieselsäure nicht immer ausgeschlossen; vor allen Dingen gewöhne man sich bald daran, das für jede Fällung erforderliche Natron, desgleichen Cyankalium für sich abzuwägen, aber nicht die Lauge den Standgefäßen zu entnehmen.

Anm. Die Trennung des Kobalts von Mn durch Kaliumnitrit oder durch β-Nitrosonaphtol erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie diejenige von Nickel (S. 207).

2. Mangan von Nickel [XXV].

Diese Bestimmung erfolgt im allgemeinen gleichartig der des Mangans von Kobalt, jedoch hat man hier nicht nötig, das alles Nickel enthaltende Manganfiltrat mit Schwefelsäure zu zersetzen, da das Nickel nur Nickelnatriumcyanür bildet. Man säuert daher die Nickellösung bloß mit reichlich viel konz. Salzsäure an und dampft sodann auf dem Wasserbade bis auf ein äußerst kleines Volumen ein. In dem Filtrate dieses mit Wasser aufgenommenen Rückstandes fällt man endlich das Nickel mit überschüssiger Natronlauge, vorteilhaft unter Zusatz von 10—15 ccm Wasserstoffsuperoxyd, weil es die spätere Filtration und Auswaschung des Niederschlags befördert. Etwa kleine aus der Zersetzung der Cyanide hervorgegangene Quantitäten von Ammonsalzen schaden der Fällung nichts, da sie unter den gegebenen Bedingungen nicht lösend einwirken.

Die Trennung des Mangans von Kobalt und Nickel in alkalischer Kaliumcyanidlösung ist bereits bei einmaliger Fällung des Mangans eine vollständige. Der Manganniederschlag kann nur deshalb nicht direkt gewogen werden, weil er kleine Mengen von Natron einschließt.

Er löst sich völlig farblos in wasserstoffsuperoxydhaltiger Salzsäure; desgleichen erzeugt Ammoniumsulfid in dem neuerdings erhaltenen zweiten Manganfiltrat nicht die geringste Braunfärbung. Man tut gut, die ammoniakalische Lösung vor der Anstellung der letzteren Prüfung etwas einzudampfen, um das die Reaktion störende Wasserstoffsuperoxyd (Ausscheidung von Schwefel) zu beseitigen.

Genau wie Mangan von Kobalt und Nickel läßt sich auch

3. Mangan von Zink[1] [XXVI]

trennen. Die von dem Mangandioxydniederschlag befreite Zinklösung wird mit Salzsäure angesäuert, eingetrocknet, wiederum gelöst, event. filtriert, kochend mit Natriumkarbonat gefällt, diese Fällung bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches [aus CNH + $2H_2O$, welche $H{\cdot}COONH_4$ (Ammoniumformiat) geben, entstanden] erwärmt u. s. f. Das Filtrat vom Zinkkarbonat darf mit Ammoniumsulfid keinerlei Trübung geben.

[1] Siehe S. 54.

Vierter Abschnitt.

1. **Trennung der Schwefelwasserstoff- von der Ammonsulfidgruppe** (incl. Metalltrennungen für alle Gruppen).
2. **Bestimmungen und Trennungen der Kupfergruppe.**
3. **Trennung der Kupfergruppe von der Arsengruppe.**
4. **Bestimmungen und Trennungen der Arsengruppe.**

Trennung der Schwefelwasserstoffgruppe von der Schwefelammoniumgruppe.

A. Arsengruppe.

1. Arsen von Kobalt [XXVII].*

Als Ausgangsmaterial verwendet man zweckmäßig arsenige Säure und Kobalt-Ammonsulfat. Die abgewogenen Mengen derselben (0·25—0·3 As_2O_3 und 0·4—0·5 Co-Salz) werden durch 10 ccm Wasser und 2 ccm konz. Salpetersäure in einem bedeckten Bechergläschen unter Erwärmung auf der Asbestplatte in Lösung gebracht. Andererseits löst man in einer geräumigen Porzellanschale 10 g reines Natron (aus Natrium) mit 20—25 ccm Wasser, gibt zu der erkalteten Flüssigkeit 30 ccm 3 proz. Wasserstoffsuperoxyd und danach tropfenweise unter Umrühren die obige Salzlösung. Hierauf erwärmt man die erhaltene Fällung bedeckt eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, verdünnt alsdann stark mit heißem Wasser (bis zu 250 ccm) und filtriert das gefällte schwarzbraune Kobalthyperoxydhydrat ab. Man wäscht den Niederschlag mit viel heißem Wasser gründlich aus, trocknet ihn bei 90—100°, verascht (das Filter zuerst für sich) und glüht im gewogenen Roseschen Tiegel. Man wäge das Kobalt zunächst als Kobaltoxydoxydul, in welches alle Sauerstoffverbindungen des Kobalts beim anhaltenden kräftigen Glühen unter Luftzutritt übergehen, und reduziert danach erst zu metallischem Kobalt (S. 45 u. 207).

Zur Bestimmung des Arsens verfährt man in folgender Weise: das durch Abfiltrieren vom Kobaltniederschlag erhaltene Filtrat

wird zunächst mit konz. Salpetersäure angesäuert, darauf auf ein kleines Volumen (50—60 ccm) eingedampft, mit 2 g Citronensäure versetzt und nun mit konz. Ammoniak stark alkalisch gemacht, wodurch weder sofort, noch beim Stehenlassen die geringste Trübung erzeugt werden darf. Jetzt kann die Ausfällung des Arsens mit $MgCl_2 + 6H_2O$ (wenigstens 3 ccm einer 25 proz. Lösung auf 0·3 g angewandte arsenige Säure) erfolgen. Nach 24 stündigem Stehen[1] bringt man den unter diesen Verhältnissen sich groß kristallinisch ausscheidenden Niederschlag von arsensaurer Ammonmagnesia auf ein nicht zu kleines Filter und wäscht mit verdünntem Ammoniak. Die recht vollständig bei 90° getrocknete Verbindung schüttet man der Hauptmasse nach (ohne das Filter auseinanderzufalten)[2] in ein flaches Porzellanschälchen und stellt sie beiseite. Der auf dem Filter restierende Teil wird im Trichter durch Aufspritzen von warmer verdünnter Salpetersäure gelöst und das Filter mit heißem Wasser nachgewaschen. Diese Lösung dampft man in einem größeren gewogenen Porzellantiegel zunächst auf dem Wasserbade zur Trockne, erhitzt hierauf einige Zeit im Luftbade, fügt nun die Hauptmenge Niederschlag hinzu und glüht schließlich über dem Gasbrenner. Man kann auch den gesamten Niederschlag von arsensaurer Ammonmagnesia noch feucht in heißer Salpetersäure unmittelbar auf dem Filter lösen und diese Flüssigkeit im gewogenen Tiegel eintrocknen. Alsdann muß aber sehr lange und am Ende auch hoch im Luftbade erhitzt werden (mit Deckel), um später Verluste durch Abspringen von Substanz (beim Glühen) sicher zu vermeiden.

---

[1] Man beherzige, daß nicht nur Kälte (Stehenlassen im Eisschrank oder in Eiswasser), sondern auch öfteres Umrühren und Schütteln die vollständige Ausscheidung des Arsens befördern. Besonders ist längeres Umrühren unmittelbar vor dem Abfiltrieren des Niederschlags sehr nützlich. Ammoniakalische Arsentartratlösungen können oft 24 Stunden stehen, ohne daß ein Niederschlag erfolgt. Mitunter haben sich am Boden des Becherglases lange gekreuzte Nadeln bereits abgeschieden, aber erst beim längeren Rühren tritt die Hauptfällung ein. Man vermeide vor allem die Gegenwart zu großer Mengen von Ammonsalz, welche auf die völlige Ausscheidung hinderlich und verzögernd wirken (s. Fällung des Mangans als MnH_2O_2 S. 53).

[2] Fast regelmäßig sitzt das Filter so fest, daß man den ganzen Trichter mit samt dem Filter umkippen kann. Durch behutsames Abstoßen haftenbleibender Stückchen vermittelst eines Platinstabes läßt sich das Filter ziemlich vollkommen entleeren. Das am Trichterrande Anhängende entfernt man mit der Federfahne.

Beispiel. 0·5154 g $Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ und 0·500 As_2O_3 g = 1·0154 g angewandte Substanz gaben 0·1094 g Co_3O_4 = 0·0770 Co (berechnet = 0·0766 g) = gef. 7·58% (Theorie 7·54%) und 0·7848 $Mg_2As_2O_7$ = 0·5001 As_2O_3 = gef. 49·25% (Theorie = 49·24%).

2. Arsen von Nickel [XXVIII].*

Diese Trennung verläuft in allen ihren Einzelheiten vollkommen analog der voranstehenden; nur fällt das Nickel nicht wie das Kobalt in der Form von dunklem Hyperoxydhydrat, sondern als lebhaft grüngefärbter Niederschlag aus.

3. Trennung von Eisen und Arsen [XXIX].*

Zur Trennung des Eisens von Arsen verwendet man 0·5 bis 0·6 g Eisenammoniakalaun und 0·25—0·30 g reine arsenige Säure, die in 3 ccm einer Mischung gleicher Volumenteile konz. Salzsäure + Salpetersäure gelöst werden unter Zusatz einiger ccm Wasser. Die Lösung wird bis fast zur Trockne eingedampft, mit wenig Wasser unter Zusatz von 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd wieder hergestellt und durch Eingießen in eine bereit gehaltene Mischung von 5 g Natron + 50 ccm Wasser + 30 ccm Wasserstoffsuperoxyd gefällt. Das ganze erhitzt man zum Kochen, verdünnt dann mit 250—300 ccm Wasser und filtriert ab. Den Eisenniederschlag wäscht man mit kochendem Wasser gut aus und löst ihn auf dem Filter mit 10 ccm verdünnter Salpetersäure (heiß) unter Zusatz einiger Tropfen Wasserstoffsuperoxyd, worauf man die erhaltene Lösung jetzt in 30 ccm Ammoniak + 30 ccm Wasserstoffsuperoxyd + 20 ccm Wasser gießt. Nachdem man auf dem Wasserbade bis zum Absetzen des Eisenniederschlags erwärmt hat, filtriert man diesen ab, wäscht kochend heiß aus, trocknet und wägt. Die erhaltenen zwei Filtrate gibt man in eine flache Porzellanschale und dampft ein, bis in der nach dem Verschwinden des Ammoniakgeruches mit konz. Salpetersäure sauer gemachten Flüssigkeit Salzausscheidungen auftreten. Diese event. zu filtrierende oder wieder etwas zu verdünnende Lösung fällt man erkaltet nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak mit einer berechneten Menge Magnesiumchlorid, filtriert nach 12stündigem Stehen im Eisschrank die arsensaure Ammonmagnesia ab, wäscht aus und bringt sie auf bekannte Weise als $Mg_2As_2O_7$ zur Wägung (siehe S. 78).

Anmerkung. Bei Verwendung von wenigstens 10 g Natron zur Eisenfällung ist eine zweite Fällung desselben behufs Entfernung mitgerissener Arsenspuren nicht mehr erforderlich.

4. Trennung von Mangan und Arsen [XXX].*

Man verfährt dabei in ganz ähnlicher Weise wie bei der Eisenarsentrennung: das Mangansalz mit der arsenigen Säure wird unter gleichzeitiger Oxydation zu Arsensäure gelöst, eingedampft, mit Wasser + Wasserstoffsuperoxyd inkl. einiger Tropfen Salzsäure aufgenommen und das Mangan durch Eingießen in ein Gemisch von 7·5 g Natron + 300 ccm Wasser + 30 ccm Wasserstoffsuperoxyd gefällt, das ganze gekocht, mit warmem Wasser auf ca. 300 ccm verdünnt und das Manganhyperoxydhydrat abfiltriert, nach dem Auswaschen mit siedendem Wasser auf dem Filter durch verdünnte wasserstoffsuperoxydhaltige, heiße Salpetersäure wieder gelöst und in der erforderlichen Menge Ammoniak, Wasser + Wasserstoffsuperoxyd ein zweitesmal gefällt (vgl. oben Anm.). Das Mangan bringt man nach kräftigem Glühen als Mn_3O_4 zur Wägung. Die erhaltenen Filtrate werden wie beim Eisenarsen behandelt und das Arsen als $Mg_2As_2O_7$ zur Wägung gebracht (s. 1 und 3).

Die nochmalige Fällung der mit Natron erhaltenen Niederschläge in ammoniakalischer Flüssigkeit läßt sich nur auf Kosten der Genauigkeit der Analyse umgehen, denn mehrfache Versuche stellten fest, daß aus solchen Fällungen selbst nach sehr langem Auswaschen das Natron nicht vollkommen herausgeht.

Die Trennung des Arsens in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoffgas von Kobalt, Nickel, Mangan und Eisen bietet keinerlei Vorzüge gegenüber derjenigen in natronalkalischer Flüssigkeit mit und ohne gleichzeitigem Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd, sondern ist vielfach mit Umständen und Unsicherheiten behaftet. Zuvörderst sind die zu Verhütung von Mitreißungen zu verwendenden freien Säuremengen (Salzsäure und Schwefelsäure) noch nicht präzisiert, und ferner werden die letzten Spuren von Arsen nur durch stundenlanges, wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in der Wärme ausgefällt. Sehr gute Dienste leistet hier die Ausfällung des Arsens unter Druck in einer starkwandigen Filtrierflasche (S. 7), deren Saugrohr man bei ein wenig geöffnetem Gashahn durch einen Glasstöpselschlauch verschließt, während die Arsen-

flüssigkeit selbst in einem Wasserbade 50—70° warm zu halten ist. Dazu hat man noch in Erwägung zu ziehen, daß das Arsen niemals absolut sicher in einer reinen Verbindungsform, als Tri- oder Pentasulfid, herausfällt, sondern als ein beliebiges Gemisch beider. Es muß deshalb der Schwefelwasserstoffniederschlag stets wieder gelöst werden, und zwar entweder in Königswasser, oder in Salzsäure unter allmählichem Zusatz der nötigen Menge an Kaliumchlorat. Es ist ratsam, den hierbei sich ausscheidenden Schwefel durch einen besonderen Zusatz von Brom (s. S. 280) völlig zu Schwefelsäure zu oxydieren, um nicht bei der späteren Abfiltration des ungelösten Schwefels von der etwas verdünnten Arsenlösung Verluste zu erleiden, da derselbe leicht arsenhaltig bleibt. Die Fällung des Arsens in der sauren Neulösung erfolgt schließlich durch Zusatz einer wo möglich berechneten Menge von Magnesiumchlorid genau unter den auf S. 78 beschriebenen Verhältnissen. Da Magnesium-Ammonium-Arseniat leicht basisches Magnesiumsalz einschließt, löst man bei zu hohen Resultaten den Niederschlag noch einmal in kalter verdünnter Salzsäure, fügt 1—3 Tropfen verdünnte Magnesiumlösung hinzu und übersättigt neuerdings mit Ammoniak, um eine zwar voluminösere, jedoch vollkommen reine Fällung zu erzielen. Das spätere Filtrat dieses 6—12 Stunden kalt gestellten Niederschlags ist mit Ammoniumsulfid auf das Vorhandensein von Kobalt oder Nickel zu prüfen; auf Eisen nur dann, wenn man unter Zusatz kleiner Mengen von Weinsäure resp. Zitronensäure das Arsen gefällt hatte, sonst wird dieses bei der Übersättigung der sauren Arsenlösung mit Ammoniak behufs deren Ausfällung mit Magnesiumchlorid erkannt.

Die Scheidung des Arsens von Zink in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff stößt auf Schwierigkeiten infolge der stark ausgeprägten Eigenschaft des Zinksulfids mitzufallen. Es sind also hier die für die Trennung von Kupfer und Zink festgestellten Versuchsbedingungen innezuhalten (S. 39).

Am sichersten stellt sich die Trennung des Arsens von Chrom und Aluminium, welche mit Schwefelwasserstoff überhaupt keine Sulfide liefern. Die Fällung des von dem Arsensulfid abfiltrierten Aluminiums geschieht nach S. 313, diejenige des Cr nach S. 29.

Anmerkung. Für die Trennung des Zinks von Arsen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd sind auch einige glückliche Versuche unter Anwendung von Kaliumkarbonat unternommen worden, ebenso wie

für das Uran. Die Trennung des letzteren von Arsen durch Schwefelwasserstoff ist in verdünnter, heißer und relativ stark schwefelsaurer Lösung zu bewerkstelligen.

Die Trennung des Silbers von den anderen Metallen mit Salzsäure oder einer Chlornatriumlösung.

In gleicher Weise wie von dem Kupfer (S. 36) läßt sich das Silber auch von den übrigen Metallen der Kupfergruppe, desgleichen von der Arsengruppe trennen, Scheidungen, welche bei Cadmium, Quecksilber und Arsen auf keinerlei Schwierigkeiten stoßen. Die Trennung von Blei hat in sehr verdünnter Lösung (200—250 ccm) und bei Gegenwart einer gewissen Menge freier Salzsäure zu geschehen, und ist das klar abgelagerte Chlorsilber 2—3 mal vor dem eigentlichen Abfiltrieren mit heißem salzsäurehaltigem Wasser zu dekantieren und auf dem Filter sehr anhaltend mit kochendem (unter anfänglichem Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salpetersäure) auszuwaschen. Bei Wismut, Zinn und Antimon ist die anzuwendende Wassermenge beträchtlich kleiner zu nehmen, die Salzsäurequantität aber dafür größer, was man auch bei dem Aussüßen des Silberchlorids zur Verhütung basischer Salzbildungen zu berücksichtigen hat (Waschung des Chlorsilbers mit verdünnter Salzsäure 1 : 4). Diese Filtrate können kleine Mengen von Chlorsilber gelöst enthalten und die Chlorsilberfällungen durch Wismut, Antimon oder Zinn verunreinigt sein. Ohne alle Hindernisse sind die Trennungen des Silbers von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe ausführbar, nur beachte man, daß heiße und konzentriertere Metallsalzlösungen wie Eisenchlorid, Chromchlorid etc. auf Silberchlorid etwas lösend einwirken können, infolgedessen der Niederschlag niemals warm abfiltriert werden darf. Das Chrom muß in der Form von Chromisalz vorhanden sein, da die Chromate das Silber ebenfalls fällen. Die Trennung des Silbers mit Salzsäure von der Gruppe der alkalischen Erden und der Alkalien bedarf keiner besonderen Angaben; selbstverständlich sind jedoch unnötige Überschüsse (besonders an Natriumchlorid) und zu starke Konzentrationen der Ausfällungslösungen zu vermeiden.

Anmerkung. Selbst bei diesen einfachsten Bestimmungen, welche die quantitative Analyse besitzt, ist es durchaus nicht gleichgültig, ob man

größere Mengen von Silber oder sehr kleine Mengen desselben zu trennen hat. Je nach der Natur und Menge des begleitenden Metalles werden die Ausfällungsbedingungen dementsprechend zu modifizieren sein, wie wir solches bei allen früheren Trennungen schon kennen lernten.

Silber von Mangan [XXXI].

1. Mit verdünnter Salzsäure (S. 36). Nach Abfiltrierung des Chlorsilbers wird das Mangan mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd gefällt (S. 31).

2. Ebenso einfach gestaltet sich auch die Trennung des Mangans von Silber mit Wasserstoffsuperoxyd, welche folgendermaßen auszuführen ist: Man bringt 0·4 g Silbernitrat und die gleiche Menge Manganammonsulfat in ein Bechergläschen zusammen mit 10 ccm konz. Salpetersäure[1] und ebensoviel Wasser. Die erhaltene Lösung gibt man sodann tropfenweise in ein Gemisch von 20 ccm Wasser, 50 Wasserstoffsuperoxyd + 40 konz. Ammoniak und erwärmte das Ganze bedeckt auf dem Wasserbade 10—12 Minuten lang, worauf der sich rasch absetzende Niederschlag von Manganhyperoxydhydrat filtriert wird. Man wäscht ihn zuvörderst mit einem Gemisch von 8 Volumenteilen Wasser, 17 Wasserstoffsuperoxyd + 17 starkem Ammoniak und am Ende mit heißem Wasser sorgfältigst aus, verascht und glüht schließlich vor dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht. Das alles Silber enthaltende Filtrat erhitzt man auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches, säuert dann mit konz. Salpetersäure an und fällt das Silber mit Salzsäure.

3. In verdünnter stark mit Essigsäure oder Schwefelsäure angesäuerter, heißer Lösung durch Schwefelwasserstoff. Weniger rätlich infolge der unangenehmen Filtriereigenschaften des Silbersulfids und etwaiger Mitreißungen von Mangan. Zur Verhinderung der letzteren würde mindestens ein Zusatz von 5 ccm freier konz. Schwefelsäure erforderlich sein.

Quecksilber von Mangan [XXXII].*

1. Aus verdünnter reichlich salzsaurer warmer Lösung mit Schwefelwasserstoff; am vorteilhaftesten aus schwefelsaurer Lösung

[1] Um Irrungen vorzubeugen, wiederhole ich, daß alle zur Erleichterung der Arbeit gemachten Zahlenangaben keine absoluten, sondern relative sind.

(5 ccm konz. H_2SO_4). Das vollkommen abgesetzte reinschwarze Quecksilbersulfid wird nach S. 194 weiter behandelt. Das konzentrierte Filtrat trägt man in eine ammoniakalische Wasserstoffsuperoxydlösung ein und wägt das Mangan als Oxydoxydul (S. 31).

2. Auch läßt sich das Mangan von dem Quecksilber vermittelst der Wasserstoffsuperoxydmethode trennen. Es ist aber diese Trennung das einzige Beispiel, wo sich die Methode direkt nicht bewährt hat, da die Quecksilbersalze hartnäckig mitgerissen werden. Selbst eine nachträgliche Verjagung des Ammoniaks durch Abdampfen der Flüssigkeit bis zur sauren Reaktion führt nicht zu dem erwünschten Ziele. Man kann trotzdem seinen Zweck erreichen, wenn man den auf dem Filter gesammelten Niederschlag mit Bromwasser, welchem auf 100 ccm 1 ccm Eisessig zugesetzt ist, anhaltend auswäscht, darauf die Manganfällung wiederholt und sie nochmals derselben Prozedur unterzieht. In den zur Ausfällung des Quecksilbers vereinigten und konzentrierten Filtraten scheiden sich stets geringe Mengen von wieder in Lösung gegangenem Mangan (1—3 mg) ab, welche man auf einem Extrafilterchen sammelt und mit heißem Wasser aussüßt.

Es beruht dieses eigenartige Verhalten des Quecksilbers gegenüber dem Mangan nicht etwa auf einer Reduktion desselben zu Metall durch das Wasserstoffsuperoxyd, sondern das Quecksilber wird nur in der Form eines komplexen Salzes bis zu mehreren Prozenten mitgerissen.

Die Begründung dieser Annahme liegt in der Tatsache, daß sich das Quecksilber unter gleichen Versuchsbedingungen von anderen Metallen, wie Eisen etc. durch die Wasserstoffsuperoxydfällung glatt trennen läßt. Ferner hinterläßt der Mangansuperoxydniederschlag der Quecksilbermangantrennung bei seiner kalten Auflösung mit einer ganz verdünnten, etwas Wasserstoffsuperoxyd enthaltenden Schwefelsäure keine Spur von darin unlöslichen metallischem Quecksilber. Quecksilbersalze lassen sich also bei Gegenwart von viel Ammonsalz unter den Versuchsbedingungen der Wasserstoffsuperoxydmethode quantitativ von anderen Metallen trennen, ohne daß man dabei die Reduktion von Quecksilber zu befürchten hätte. Dagegen werden Quecksilbersalze an sich durch Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd in der Hitze reduziert, was zuerst Archetti beobachtete (Chemiker-Zeitung 1901, XXV. [1. Semester] 140).

Nach Auffindung der Hydroxylamin- und Hydrazinmethode (s. S. 132) haben viele Quecksilbertrennungen durch Wasserstoffsuperoxyd ihre praktische Bedeutung eingebüßt, da wo sie sich nicht so bequem und einfach wie die ersteren ausführen lassen.

Zur Bestimmung des Quecksilbers in den vereinigten Manganfiltraten säuert man diese mit Schwefelsäure kräftig an, gibt die Flüssigkeit in ein größeres Becherglas, verdünnt sie auf wenigstens 300 ccm und fällt schließlich bei mäßiger Wärme mit Schwefelwasserstoff. Die weitere Behandlung des erhaltenen Quecksilbersulfids, sowie dessen Wägung erfolgt in bekannter Weise.

Cadmium von Mangan [XXXIII].

1. Wasserstoffsuperoxydmethode. Dieselbe wurde bisher nur von einer salpetersauren Lösung aus bewerkstelligt,[1] wozu man 0·4 g Manganammonsulfat und 0·25 g metallisches Cadmium in 30 Wasser und 12 ccm konz. Salpetersäure löst und diese Flüssigkeit in ein Gemisch von 30 Wasser + 40 konz. Ammoniak + 40 ccm Wasserstoffsuperoxyd eingießt. Nach viertelstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wird abfiltriert, 5—6mal mit wasserstoffsuperoxydhaltigem Ammoniak ausgewaschen, der Niederschlag mit Wasserstoffsuperoxyd und Salpetersäure[2] unmittelbar auf dem Trichter (bedeckt halten!) gelöst, das Filter ausgewaschen, die Manganlösung mit dem Rest der konz. Salpetersäure versetzt und wie oben abermals gefällt und weiter behandelt. Nach dem Aussüßen mit verdünntem Ammoniak unter Wasserstoffsuperoxydzusatz wäscht man vollends mit heißem Wasser nach (Platin-Probe). Der so erhaltene reine Niederschlag wird etwas getrocknet, danach geglüht und als Mn_3O_4 gewogen.

Die gesonderten Filtrate der zwei Manganfällungen werden vereinigt auf dem Wasserbade in einer runden und dünnwandigen tiefen Porzellanschale völlig zur Trockne eingedampft und zum Schluß die Ammonsalze im offnen Luftbade abgeraucht. Hierbei ist große Vorsicht geboten und vor allem zu beachten, daß besonders

[1] Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 310.

[2] Der neuerdings für die zweite Fällung des Mangans abgemessenen Menge von 10 ccm konz. Salpetersäure entnommen.

im Anfang die Temperatur des Luftbades nicht zu hoch ist, weil dann leicht ein Spritzen stattfindet. Entweichen keine reichlichen Dämpfe mehr, so kann man die Porzellanschale auf dem Asbestdrahtnetze stärker erhitzen, event. auch die Flamme um den Rand derselben spielen lassen, um sich zu vergewissern, daß alle Ammonsalze vertrieben sind. Den Rückstand nimmt man mit heißem Wasser und etwas Salzsäure auf und dampft nochmals zur Trockne ein etc. Die etwa 100 ccm betragende reine Cadmiumchloridlösung wird nun zum Sieden erhitzt und mit einem nicht zu großen Überschuß von Kaliumkarbonat (20proz. Lösung) kochend heiß gefällt. Man zieht hier das Kaliumkarbonat dem Natriumkarbonat vor, weil letzteres sich nicht so leicht auswaschen läßt wie ersteres. Hat sich der Niederschlag von Cadmiumkarbonat vollständig abgesetzt, so wird er aufs Filter gebracht und solange mit kaltem Wasser nachgewaschen, bis ein Tropfen der Waschflüssigkeit auf dem Platinblech rückstandslos verdampft. Das erhaltene Cadmiumkarbonat wird bei ca. 100° getrocknet, der Niederschlag möglichst vom Filter abgelöst und letzteres im Porzellantiegel für sich verascht. Ein vorausgehendes Durchfeuchten des Fließpapieres mit Ammonnitrat und nachheriges Trocknen desselben ist für eine leichte und sichere Verbrennung des Cadmiumfilters sehr förderlich. Die Filterasche dampft man mit einigen Tropfen starker Salpetersäure ein, gibt die Hauptmenge des Niederschlags hinzu und glüht nun bis zur Gewichtskonstanz. Zu berücksichtigen hierbei ist, daß das Cadmiumkarbonat leicht geringe Mengen von Kohlensäure zurückhält, daher man vorhandene Klümpchen entsprechend zerkleinern und das Ausglühen wiederholen muß.

Anm. 1. Durch Anwendung von Eisessig statt Salpetersäure, ferner Benutzung des Tropftrichters bei der Fällung und endlich Auswaschung des Manganhyperoxydhydrats mit ammoniakalischem Ammonacetat lassen sich noch weitere Vereinfachungen der obigen Methode erzielen (vgl. S. 65).

Anm. 2. Einzelne Analytiker lösen den Niederschlag von Cadmiumkarbonat auf dem Filter mit verdünnter Salpetersäure, verdampfen letztere im gewogenen Porzellantiegel und führen das zurückbleibende Nitrat durch Glühen in Cadmiumoxyd über. Man muß aber hierbei äußerst vorsichtig zu Werke gehen und vor dem direkten Glühen genügend lange im Luftbade vorerhitzen, damit die entweichenden Salpetersäuredämpfe kein Metalloxyd mitreißen (vgl. S. 37).

2. Schwefelwasserstoffmethode. Die Trennung des Mangans vom Cadmium durch Schwefelwasserstoff stößt wiederum auf Unregelmäßigkeiten, weil in Gegenwart zu geringer Mengen

von Salzsäure Spuren von Mangansulfid mitgerissen werden können, während bei reichlichem Zusatz von freier Säure das Cadmium nicht vollständig herausfällt. Zusätze von 5 ccm konz. Schwefelsäure (S. 39 u. 84) u. s. f. sind hier ausgeschlossen (S. 112). Außerdem ist das Cadmiumsulfid in einer Reihe von konzentrierteren Salzlösungen wie Chlorkalium, Zinkchlorid etc. mehr oder weniger löslich. Dasselbe gilt auch für die Scheidung des Cadmiums von Eisen und Uran, solange es an bestimmten Angaben über diejenigen Mengen an Salzsäure mangelt, welche sicher die drei genannten Metalle unter den gegebenen Bedingungen vollkommen in Lösung halten, aber doch eine völlige Ausfällung des Cadmiums ermöglichen. Hat man Cadmium als gelbes Sulfid in zu stark salzsaurer Flüssigkeit gefällt, so muß das Filtrat davon eingetrocknet werden, um darnach in sehr schwach salzsaurer Lösung die gelöst gebliebenen geringen Anteile von Cadmium herausfällen zu können.

Die Trennung des Cadmiums von Zink, Kobalt und Nickel ist unter den für Zink + Kupfer (S. 39) und Mangan + Kupfer (S. 67) ausprobierten Verhältnissen nicht möglich. Den aber in schwach saurer Lösung erhaltenen Niederschlag nochmals zu lösen und wiederum zu fällen, führt ebensowenig zum Ziele, wie bei Kupfer + Zink u. s. f.; außerdem ist die quantitative Lösung von Schwefelwasserstoffniederschlägen eine bei weitem umständlichere und schwierigere Operation als das einfache und glatte Wiederauflösen von Hyperoxydhydraten (S. 69). Alle im Obigen erwähnten Unregelmäßigkeiten bei der Trennung des Cadmiums vermittelst der Schwefelwasserstoffmethode kommen in Wegfall für das Chrom und das Aluminium, weil diese Metalle mit Schwefelwasserstoff keine Sulfide bilden (S. 81).

Anmerkung. Das gelegentlich als Sulfid abgeschiedene Cadmium muß wieder in salpetersäurehaltiger Salzsäure gelöst und wie weiter oben angegeben als Karbonat gefällt werden, da die Wägung in der Form von Sulfid zu umständlicher Natur ist.

Die Trennung des Bleies von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe.

A. Die Schwefelsäuremethode.

Dieselbe ist für die Ammonsulfidgruppe allgemein durchführbar und zwar ganz gleichartig wie bei der Trennung von Blei und Kupfer (S. 104). Man nehme die Lösung nicht zu konzentriert (wenigstens 100 ccm), achte auf einen gewissen Überschuß an freier Säure (Salpetersäure, Essigsäure, Salzsäure und Schwefelsäure), setze nicht mehr als das gleiche Volumen Alkohol hinzu und lasse die Fällung nach dem Erkalten nicht unnütz lange stehen.

B. Die Wasserstoffsuperoxydmethode.

1. Trennung von Blei und Zink[1] [XXXIV].

Man löst 0·4—0·5 g Bleinitrat und 0·3 g Zinkoxyd in 10 ccm Wasser und 5—10 ccm Eisessig und läßt diese Flüssigkeit in eine Mischung von 50 Wasser, 40—50 konz. Ammoniak und 50 ccm 3 proz. Wasserstoffsuperoxyd unter tüchtigem Rühren tröpfeln (Tropfkugel). Die dunkelbraune Fällung von Bleihyperoxydhydrat bleibt wenigstens 3—6 Stunden unter öfterem Umrühren kalt stehen, worauf man abfiltriert, zuerst mit kaltem verdünntem Ammoniak und am Schluß nur mit kaltem Wasser gut auswäscht (Platinprobe). Als ein besonders wirksames Auswaschmittel an Stelle des Ammoniaks hat sich ein Gemenge von 1 Volumen Wasserstoffsuperoxyd, 1 Volumen konz. Ammoniak und 6—8 Volumen Wasser erwiesen, mit welchem der Niederschlag anfänglich 5—6 mal behandelt wird.

Der bei 90° völlig getrocknete Niederschlag wird im Platintiegel nach der S. 245 für das Wismutoxyd beschriebenen Methode verascht und als PbO gewogen. Letzteres Verfahren besitzt gegenüber der Wägung im Porzellantiegel die Vorzüge größter Sauberkeit und Genauigkeit neben der Möglichkeit einer quantitativen Untersuchung des erhaltenen Oxydes und darauf basierender Regulierung der Bestimmung.

Die abfiltrierte Zinklösung ist nach S. 55 weiter zu verarbeiten.

[1] Vgl. die erste Arbeit hierüber in Ber. d. D. chem. Ges. **26**, 2334.

Anm. 1. Die Trennung von Blei und Zink ist auch ausführbar bei Gegenwart relativ geringer Mengen von konz. Salpetersäure in dem ursprünglichen Lösungsgemisch, wie beispielsweise mit 0·5 g Bleinitrat + 3 g Zinkoxyd + 50 Wasser und 2 ccm konz. Salpetersäure, so daß das spätere Verjagen des überschüssigen Ammonnitrats vor der Zinkfällung nur eine geringe Mühe verursacht. Salzsäure wird sich wohl ebenso verhalten.

Anm. 2. Es hat sich als praktisch erwiesen, die Fällung des Bleis mit Wasserstoffhyperoxyd abends am Schluß der Arbeitszeit vorzunehmen und den Niederschlag über Nacht stehen zu lassen. Vorher prüfe man noch einmal durch erneuten Zusatz von 5—10 ccm H_2O_2 auf Ausgefälltsein, desgleichen vor dem Abfiltrieren. Zufällige spurenhafte Absonderungen in dem Filtrat sammelt man am vorteilhaftesten auf einem besonderen Filter und verascht dieses in Verbindung mit dem Hauptfilter (in demselben Tiegel, aber jedes Filter für sich).

Anm. 3. Eine zweimalige Fällung des Bleies ist bei sauberer Arbeit nicht erforderlich, bei gegebenen oder selbst gewählten beliebigen (nicht zu großen!) Säuremengen jedoch erwünscht und mühelos ausführbar (S. 69).

2. Blei von Nickel [XXXV].*

1. Man löst 0·5 Bleinitrat und 0·2 chemisch reines Nickelmetall[1] in 10 Wasser und 5 ccm konz. Salpetersäure, verdünnt auf 40—50 ccm Volumen und läßt diese Flüssigkeit in Ammoniak-Wasserstoffsuperoxyd tröpfeln (s. 1. Trennung von Blei und Zink). Eine Wiederholung der Fällung erscheint hier eher geboten im Hinblick auf das größere Mitfällungsvermögen der Nickelverbindungen gegenüber den Zinksalzen.

2. Man löst 0·5 g Bleinitrat und 0·4 g Nickelammoniumsulfat in 50 ccm Wasser unter gleichzeitigem Zusatz von 5 ccm konz. Salpetersäure, fügt 5 ccm Eisessig und 15 ccm konz. Ammoniak hinzu, um das gebildete Bleisulfat wieder in Lösung zu bringen, und fällt nun das Blei wie oben in einer Mischung von Wasserstoffhyperoxyd und Ammoniak. In dem vorliegenden Falle benutzt man 75—100 ccm Wasserstoffhyperoxyd auf 25—40 ccm konz. Ammoniak. Der erhaltene Bleiniederschlag ist flockig, nicht kristallinisch (S. 104).

Das ammoniakalische Nickelfiltrat dampft man zur Trockne ein, versetzt darauf mit 15 ccm konz. Salzsäure (zur Verjagung der Essigsäure etc.) und trocknet nochmals. Nun löst man von neuem unter Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure und filtriert event. von zufälligen Verunreinigungen ab. Diese Lösung (ca. 250

[1] Ber. **26**, 2335.

bis 300 ccm) wird in einer Porzellanschale zum Kochen erhitzt, alsdann mit 4 g Hydroxylaminchlorid (in Lösung) und am Ende unter Umrühren mit 60—70 ccm einer 15proz. reinen Natronlauge versetzt. Der Nickelniederschlag entsteht nicht sofort, sondern erst, wenn die nötige überschüssige Menge Natronlauge zugegen und nur dann vollständig, wenn die Flüssigkeit entsprechend lange (3—5 Minuten) gekocht hat. Jetzt verdünnt man wiederum stark mit heißem Wasser, läßt den Niederschlag sich absetzen, dekantiert zweckmäßig einige Male und bringt ihn dann vollständig auf das Filter, woselbst er mit kochendem Wasser sorgfältig ausgewaschen wird. Zu bemerken ist an dieser Stelle, daß man auch mit Natron allein bei gleichzeitigem Vorhandensein geringer Ammoniakmengen das Nickel vollständig auszufällen im stande ist.[1] Dieser letztere Niederschlag filtriert hier aber äußerst langsam ab und läßt sich nur schwierig auswaschen, während im Gegensatz dazu die Hydroxylaminfällung weit vorteilhaftere Eigenschaften aufweist. Der Hydroxylaminniederschlag besitzt nicht den mattgrünen Farbenton der bloßen Natronfällung, sondern ist lebhafter und mehr bläulichgrün gefärbt.

Anmerkung. Anstatt vor der Fällung des Nickels die Essigsäure mit Salzsäure zu vertreiben, können auch die Ammonsalze durch Glühen entfernt werden u. s. f. (S. 66).

3. Blei von Kobalt [XXXVI].*

Man arbeitet hier bei Gegenwart von wenigstens 10 ccm Eisessig in der Bleikobaltlösung und läßt dieselbe in ein Gemisch von 50 konz. Amoniak und 75—100 ccm 3proz. Wasserstoffsuperoxyd tröpfeln. Da äußerst leicht eine Spur Kobalt mitgerissen wird, so ist erforderlichenfalls die Fällung zu wiederholen, indem man direckt auf dem Filter mit Salzsäure unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd löst (rötliche Färbung!), das Filtrat in einer Porzellanschale eintrocknet, mit 20 Wasser und 5 ccm Eisessig aufnimmt und in 25 konz. Ammoniak + 29 Wasser + 50 Wasserstoffhyperoxyd die Fällung wiederholt. Schließlich wird das Blei als PbO gewogen und das Kobalt nach Eintrocknung und

[1] Fresenius, Quant. Anal. VI. Aufl. I. 264.

Verjagung der Ammonsalze (siehe 2.) mit Natronlauge unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd als Kobalthyperoxydhydrat gefällt (vgl. S. 74 u. 94).

C. Die Trennung des Bleies von der Ammonsulfidgruppe vermittelst Schwefelwasserstoffs in saurer Lösung

leidet an ähnlichen Übelständen und Ungenauigkeiten wie diejenige des Kupfers von diesen Metallen. Die hier erfolgreich anzuwendenden Gegenmaßregeln vgl. S. 39.

Die Trennung des Wismuts von der Ammonsulfidgruppe.

A. Die Wasserstoffsuperoxydmethode.

1. Trennung von Wismut und Zink[1] [XXXVII].*

Als Ausgangsmaterial verwendet man vorteilhaft reines metallisches Wismut und Zinkoxyd oder metallisches Zink. Das umkristallisierte käufliche Zinksulfat erweist sich weniger brauchbar, weil es beim Trocknen an der Luft, sowie beim Aufbewahren (besonders im Sommer) zu rasch Wasser verliert und alsdann zu hohe Resultate liefert. Zu erwägen ist noch, daß selbst die reinsten Zinksorten kleine Mengen von Eisen enthalten können; es empfiehlt sich daher, reines Zinkoxyd durch Fällung aus Zinksulfat herzustellen, offenbar das tadelfreieste Zinkpräparat für quantitative Untersuchungen. Die abgewogenen Mengen Wismut und Zink (je 0·3—0·4 g) überschüttet man in einer geräumigen Porzellanhenkelschale mit wenig Wasser und ungefähr 10 ccm starker Salpetersäure. Die beim Erwärmen erhaltene Lösung wird eingedampft und mit 5 ccm konz. Salpetersäure und 50 ccm Wasser wieder aufgenommen. In einer zweiten Porzellanschale bereitet man sich gleichzeitig eine Mischung von 30 ccm 3—4proz. Wasserstoffsuperoxyd + 40 ccm konz. Ammoniak und tröpfelt nun die Zinkwismutsalzlösung unter fortwährendem Umrühren in die alkalische Oxydationflüssigkeit hinein. Es möge ergänzend an dieser Stelle als besonders notwendig hervorgehoben werden, daß

[1] Ber. 27, 2227.

es ganz wesentlich ist, die Fällung auf obige Weise zu bewerkstelligen, d. h. bei Vorhandensein eines beständigen Überschusses von Ammoniak. Hat man diesen nicht, wie solches beim Eingießen des ammoniakalischen Wasserstoffsuperoxyds in die saure Salzlösung anfänglich der Fall ist, so löst sich erstens der entstehende Wismutniederschlag in der noch bleibenden Säure unter großem Sauerstoffverlust wieder auf und man besitzt daher am Schluß der Ausfällung keine sichere Garantie, einen richtigen Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd wirklich angewandt zu haben. Zweitens wird nach erfolgter Neutralisation der ursprünglich sauren Lösung das Zink zunächst mitfallen und sich erst später wieder im Ammoniaküberschusse lösen, was aber nunmehr träger und nicht mehr vollständig geschieht. Diese letzteren, einer genauen Trennung entgegenwirkenden Umstände lassen sich durch die umgekehrte Wismutfällung weit erfolgreicher vermeiden. Der entstehende fahlgelbe flockige Niederschlag von Wismuthyperoxydhydrat setzt sich momentan zu Boden. Derselbe wird nach wiederholtem Umrühren auf einem Filter gesammelt und zuerst mit sehr verdünntem Ammoniak unter Wasserstoffsuperoxydzusatz (S. 88), dann nur mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis ein verdampfter Tropfen des Waschwassers keinen Rückstand mehr gibt. Das erhaltene Wismut wägt man nach S. 245.

Das ammoniakalische Filtrat von der Wismutfällung wird auf dem Wasserbade in einer tiefen Berliner Schale zur Trockne verdampft, zum Schluß unter fleißigem Rühren, so daß eine krümlige Masse zurückbleibt. Dieselbe erhitzt man nach vorheriger Entfernung des Rührstabes[1] einige Zeit im offnen Luftbade (Nickelbecher) und endlich auf einem Asbestdrahtnetze bis zur vollständigen Verjagung der Ammonsalze, wozu man sich immer am zweckmäßigsten des FLETSCHER-Siebbrenners bedient. Ein direktes Erhitzen der Porzellanschale mit freier Flamme ist zu vermeiden, um jedem Zinksalzverluste vorzubeugen. Platinschalen darf man zum Forttreiben der Ammonsalze nicht nehmen, weil sie hierbei etwas angegriffen werden, sodaß das gefällte Zinkkarbonat Platin

[1] Mit einem Platinstab entfernt man zuerst die dem Glasstabe anhaftende Hauptmasse des Salzgemisches und spritzt dann beide Stäbe mit einer feinstrahligen Waschflasche tunlichst rasch ab, worauf noch einige Zeit auf dem Wasserbade getrocknet werden muß. Zum quantitativen Abputzen der Glasstäbe leistet auch die Federbürste vortreffliche Dienste (eine kräftige Gänseflügelfeder wird hierzu dicht an der Rippe gestutzt △).

einschließt und nach dem Glühen grau erscheint. Das in der Porzellanschale verbleibende Zinknitrat wird mit Wasser unter Zusatz von ein paar Tropfen verdünnter Salpetersäure gelöst, von Verunreinigung abfiltriert und das klare Filtrat mit Natriumkarbonat wie üblich gefällt. Das ausgewaschene Zinkkarbonat trocknet man bei ca. 100° und verascht Filter und Niederschlag getrennt im Porzellantiegel. Spuren von Kieselsäure, Tonerde oder Eisenoxyd können durch Lösen des geglühten Oxydes in sehr verdünnter Essigsäure entfernt, für sich gewogen und abgerechnet werden; besonders häufig sind Verunreinigungen von Eisenoxyd, verursacht durch den Gebrauch nicht tadellos reiner Reagentien und den eisenreichen Luftstaub der Umgebung.

2. Wismut und Nickel [XXXVIII].

Gerade wie 1 auszuführen unter Berücksichtigung des bei Blei und Nickel für die Fällung des Nickels Gesagten (S. 89).

3. Trennung von Wismut und Kobalt [XXXIX].*

Als Ausgangsmaterial nimmt man Kobaltammonsulfat und reines metallisches Wismut oder Wismutoxyd. Ca. 0·5 g Kobaltsalz und 0·35 g Wismut werden in einem Bechergläschen mit 10 ccm konz. Salpetersäure und 10 ccm Wasser auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt. Inzwischen stellt man sich in einer großen Porzellanschale ein Gemisch von 20 ccm Wasser, 50 Wasserstoffsuperoxyd + 50 konz. Ammoniak bereit und tröpfelt (Hahntrichter) in dieses hinein die Metallösung, nachdem man ihr zuvor nochmals 10 ccm konz. Salpetersäure zugesetzt hat. Nach dem Absetzen filtriert man den noch Spuren von Kobalt einschließenden Wismutniederschlag ab und wäscht ihn zunächst mit einem Gemisch von Wasserstoffsuperoxydammoniak (S. 88), dann mit verdünntem Ammoniak (1 : 2) und zuletzt mit heißem Wasser gründlich aus. Ist dieses geschehen, so löst man die Füllung unmittelbar auf dem Filter mit heißer verdünnter Salpetersäure (Spritzflasche) auf u. s. w., merkt sich die hierzu verbrauchte Menge und gibt zu der erhaltenen Wismutlösung soviel konz. Salpetersäure hinzu, daß sich wiederum 20 ccm davon in der Flüssigkeit befinden. Nun fällt man das Wismut zum zweiten Male genau wie früher und wäscht den Niederschlag ebenfalls

wie das erste Mal aus, trocknet ihn bei 90°, verascht und wägt als Wismutoxyd im Platintiegel (S. 245).

Das alles Kobalt enthaltende Filtrat trocknet man auf dem Wasserbade völlig ein und erhitzt darauf kräftig in einem großen Nickelluftbade, am Schluß auf dem Asbestdrahtnetz, bis alle Ammonsalze vertrieben sind. Das restierende Kobaltsalz wird jetzt mit wenig heißem Wasser, dem man einige Tropfen Salzsäure und etwas Wasserstoffsuperoxyd zugefügt hat, aufgenommen, nötigenfalls filtriert, auf höchstens 100 ccm Flüssigkeit verdünnt und endlich in der Kochhitze mit einem ganz geringen Überschuß von reinem Natron unter gleichzeitigem Zusatz von H_2O_2 oder Bromwasser gefällt. Den erhaltenen Niederschlag wäscht man gut aus, trocknet, verascht (Filter gesondert) und wägt als Kobaltoxydoxydul. Auch kann man das Kobalt direkt aus der ursprünglichen ammoniakalischen Lösung mit Schwefelammonium niederschlagen. Diese Fällung muß man längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmen, bis sie sich vollständig absetzt, worauf man filtriert und mit heißem ammonsulfidhaltigem Wasser auswäscht. Durch Anwendung eines erwärmten verdünnten Königswassers unter abwechselndem Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd gelingt es leicht, das Sulfür behufs Ausfällung des Kobalts mit Natron wieder in Lösung zu bringen.

Anm. 1. Das Wismuthyperoxydhydrat löst sich in warmen verdünnten Säuren mit Leichtigkeit auf, die sich durch gleichzeitigen Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd noch steigert. Eine jede Wiederholung der Fällung infolge begangener Fehler gehört also auch hier zu den mühelos und ohne nennenswerten Zeitverbrauch auszuführenden analytischen Operationen (S. 69).

Anm. 2. Die Trennungen des Wismuts von Zink, Nickel und Kobalt lassen sich noch weiter vereinfachen durch Anwendung von Eisessig statt der Salpetersäure. Die hierfür passenden Verhältnisse sind auf Grund der schon gemachten reichhaltigen Beobachtungen bei den Fällungen mit Wasserstoffsuperoxyd gewiß leicht aufzufinden und festzustellen (vgl. S. 65).

B. Über die Trennung des Wismuts in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff vgl. S. 39, 86 u. 91.

C. Die Trennung des Wismuts als basisches Nitrat oder Oxychlorid s. S. 101.

Metalltrennungen in der Kupfergruppe.

I. Quecksilber von den sämtlichen Metallen der Kupfergruppe.

Es wird die sehr verdünnte, schwach salpetersaure, schwefelsaure oder essigsaure Lösung der fraglichen Metalle durch sehr anhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in der Wärme gefällt, der Niederschlag abfiltriert und mit warmen Schwefelwasserstoffwasser gewaschen. Läuft hierbei das Filtrat trübe durch, so verhütet man dieses wirksam durch Auswaschung einer zuvor mit dem Gase gesättigten 5—10proz. Ammonnitratlösung. Das Filter mitsamt dem Niederschlage breitet man sodann auf einer großen Uhrschale aus, läßt die Hauptmasse in ein Becherglas fallen und spritzt den Rest mit starker Salpetersäure (1 : 1) nach, worauf im bedeckten Gefäß bei Vorhandensein von ungefähr 50 ccm Säure längere Zeit gekocht wird (25—30 Minuten), um sicher alle durch Salpetersäure zersetzbaren Sulfide zu lösen. Zuvor hat man das abgesetzte Filter für sich durch wiederholtes Übergießen mit der kochend heißen Säure extrahiert und diese Flüssigkeiten mit der Hauptmischung vereinigt. Nach dem Verdünnen, Abfiltrieren und Auswaschen des vollkommen beständigen Quecksilbersulfids bringt man letzteres (inklusive der auf dem ersten Filter verbliebenen Spuren) entweder durch Behandlung mit verdünntem Königswasser (1 : 1) oder durch Kochen mit Kaliumchloratlösung unter Zusatz von konz. HCl in Lösung, filtriert von ausgeschiedenem Schwefel ab und bestimmt das Quecksilber nach S. 194. Die genauesten Resultate erzielt man, wenn man die beiden restierenden Filter getrocknet in einer Porzellanschale mit roter rauchender Salpetersäure von 1·4—1·5 D. löst, dieselbe größtenteils verdampft, dann vorsichtig mit etwas H_2O vermischt, jetzt die Hauptmenge des Niederschlags hinzufügt und endlich durch starke Salzsäure, Erwärmen und späteren Zusatz von Brom alles in Lösung bringt u. s. f.

Die Weiterverarbeitung der in Salpetersäure löslichen Metallsulfide geschieht nach schon angegeben oder noch zu beschreibenden Methoden.

Anm. 1. Bei allen Quecksilbertrennungen auf flüssigem Wege beachte man auch die Flüchtigkeit von Quecksilberchlorid in kochenden und verdampfenden Lösungen.

Anm. 2. Die obige Trennung des Quecksilbers von Ag, Pb, Bi, Cu und Cd vermittelst Salpetersäure setzt eine absolut chlorfreie Säure voraus, weil sonst entsprechende Mengen von Quecksilber in die Lösung gehen.[1] Inwieweit stark saure Metallsalzlösungen auf Quecksilbersulfid lösend einzuwirken imstande sind, darüber liegen noch keine speziellen exakten Versuche vor, ebensowenig wie über das eventuelle Verbleiben von Silbersulfidspuren etc. bei dem Quecksilbersulfid. Auch ist bei dem Salpetersäureverfahren die Gegenwart von organischen Substanzen, desgleichen die Bildung reichlicher Mengen salpetriger Säure, Untersalpetersäure etc. zu vermeiden, weil diese auf das Schwefelquecksilber reduzierend und somit auch lösend einwirken können. Aus letzterem Grunde darf das Filter in der Salpetersäure nicht mitgekocht werden.

Anm. 3. Es ist vor allem dafür Sorge zu tragen, daß die ursprüngliche mit Schwefelwasserstoff zu fällende Metallsalzlösung nicht die geringsten Spuren von Quecksilberoxydulverbindung mehr enthält, denn dadurch geht später Quecksilber in die salpetersaure Auskochung über.

II. Quecksilber von Silber [XL].

1. Mit verdünnter Salzsäure. Die verdünnte, wenigstens 3—5 ccm konz. Salpetersäure enthaltende Lösung beider Metalle wird so lange gekocht, bis alles Quecksilber sicher nur als Oxydsalz vorhanden ist, wonach man das Silber mit Salzsäure ausfällt. Den weiteren Verlauf der Analyse vgl. S. 10 u. 194.

2. Mit Kaliumcyanid, das Quecksilber als Oxydsalz vorausgesetzt. Man neutralisiert die noch salpetersaure Lösung der Metalle mit Natronlauge, bis ein entstehender Niederschlag erst langsam wieder verschwindet, fügt umrührend zu der klaren Flüssigkeit eine frisch bereitete reine Cyankaliumlösung, bis sich das anfangs herausfallende Silbercyanid wieder vollkommen aufgelöst hat und säuert nun unter dem Zugschrank vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure an. Nach kurzem schwachen Erwärmen der Fällung läßt man erkalten und die Flüssigkeit sich klären, um danach das erhaltene Sibercyanid abzufiltrieren, mit kaltem Wasser zu waschen und auf einem bei 100° getrockneten, gewogenen Filter zu bestimmen.

Anmerkung. Mit kochender Salpetersäure zersetzt sich allmählich das Cyansilber unter Auflösung.

III. Quecksilber von Blei[2] [XLI].*

1. Mit Wasserstoffsuperoxyd. Die abgewogenen Mengen von Bleinitrat (0·4 g) und Quecksilberoxyd (0·3 g) werden in einer

[1] Aus Silbersulfid entsteht alsdann etwas unlösliches Chlorsilber.
[2] Ber. **28**, 995.

Porzellanschale (bedeckt) mit 10 ccm konz. Salpetersäure und 50 ccm Wasser auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung erwärmt, worauf man diese Flüssigkeit in eine Mischung von 25—30 konz. Ammoniak, 25 ccm 3—4proz. Wasserstoffsuperoxyd und 50 Wasser eingießt. Zu beachten ist wieder bei dieser Fällung, daß man den Bleiniederschlag einige Zeit (3—4 Stunden) unter öfterem Umrühren stehen läßt, weil sonst Spuren von Blei gelöst bleiben können. Man filtriert nunmehr das Bleihyperoxydhydrat ab, wäscht es mit kaltem Wasser hinreichend aus, löst den Niederschlag in verdünnter Salpetersäure (10 ccm konzentrierter Säure entsprechend) unter gleichzeitigem Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd direkt auf dem Filter und fällt nochmals wie oben. Das Blei wird als PbO im Platintiegel gewogen (S. 245). Durch Benutzung des Tröpfeltrichters, anfängliches Auswaschen des Niederschlags mit wasserstoffsuperoxydhaltigem, verdünntem Ammoniak, bezw. durch Ersatz der Salpetersäure mit Eisessig wird man sich vielfach die Wiederholung der Bleifällung ersparen können.

2. Mit Schwefelsäure und Alkohol. Die heiße salzsäurehaltige Lösung von Blei- und Mercurisalz im Betrage von 120 ccm wird mit 5—10 ccm verdünnter Schwefelsäure und 20 bis 25 ccm Alkohol versetzt und mit der Fällung im wesentlichen wie auf S. 104 verfahren. Es ist gut, den Auswaschalkohol entsprechend verdünnter zu nehmen als dort und ihm anfangs etwas Schwefelsäure beizugeben. Nach Verjagung des Filtratalkohols fällt man das Quecksilber entweder als Sulfid, oder als Chlorür (vgl. V. Quecksilber von Kupfer und Cadmium).

Anmerkung. Das erhaltene Bleisulfat kann leicht durch basisches Quecksilbersulfat verunreinigt sein.

3. Mit Cyankalium, das Quecksilber als Oxydsalz vorausgesetzt. Die salpetersaure Lösung beider ist zunächst mit Natron zu neutralisieren, darauf mit reinem überschüssigen Kaliumcyanid auszufällen und einige Zeit zu erhitzen. Das gesammelte und mit Wasser gewaschene Bleicyanür wird neuerdings in Salpetersäure gelöst und hierauf das Blei mit Wasserstoffsuperoxydammoniak nach der umgekehrten Fällungsmanier (S. 92) wieder abgeschieden. Man prüfe das Filtrat dieser Fällung auf das Vorhandensein von Quecksilber.

Die alkalische Quecksilbercyanidlösung kann direkt mit

Schwefelwasserstoff (warm) gefällt werden. Da dieser Niederschlag aber nicht alkalifrei zu waschen ist, muß man ihn noch einmal lösen u. s. f. (S. 95).

IV. Quecksilber von Silber und Blei, das Quecksilber als Oxydsalz vorausgesetzt.

Liegt eine Trennung der obigen drei Metalle vor, so fällt man vorerst das Silber in salpeter- oder essigsaurer Lösung entweder als Chlorsilber nach S. 82, oder in sehr schwach salpetersaurer Lösung durch Cyankalium als Sibercyanid (vgl. S. 96 bei II. 2). Nach dem Eintrocknen des diesbezüglichen Filtrates und der Wiederaufnahme des Trockenrückstandes in 10—15 ccm Wasser und 10 ccm Eisessig trennt man Quecksilber von Blei (nach III. 1).

V. Quecksilber von Kupfer und von Cadmium [XLII].*

1. Das Quecksilber ist als lösliches Oxydulsalz gegeben. Man löst das feingepulverte Metallsalzgemisch in kaltem Wasser unter Zusatz der nötigen Menge Schwefelsäure oder Essigsäure und fällt sodann alles Quecksilber durch eine Kochsalzlösung als Chlorür. Nach dem Absitzen des Niederschlags sammelt man ihn auf einem gewogenen Filter, wäscht mit kaltem Wasser aus und trocknet bei 100° bis zur Gewichtskonstanz.

2. Das Quecksilber liegt in der Form von Oxyd vor. In diesem Falle wird man das abgewogene Gemisch in Wasser unter Mitwirkung von Salzsäure auflösen und das Quecksilber durch Zusatz von phosphoriger Säure in unlösliches Chlorür überführen, wozu die Flüssigkeit 12 Stunden in der Kälte stehen bleibt.

Aus dem Filtrate von 1. kann das Kupfer entweder durch Natronlauge oder durch Rhodankalium gefällt werden, bei 2. ist aber infolge der Gegenwart von Phosphorsäure und phosphoriger Säure der Schwefelwasserstoffausfällung der Vorzug zu geben. Die Cadmiumlösung kann bei 1. mit Kalium- oder Natriumkarbonat behandelt werden, dagegen nicht bei 2., wo mit Schwefelwasserstoff gefällt werden muß. Befinden sich Kupfer und Cadmium im Filtrat, so bewerkstelligt man deren Trennung nach den S. 111 beschriebenen Grundlagen.

Anm. 1. Zur Reduktion der Quecksilberoxydverbindungen verwendet man am einfachsten das Gemisch von phosphoriger Säure, Phosphorsäure und Unterphosphorsäure, welches bei der langsamen Oxydation von angefeuchtetem Phosphor an der Luft entsteht. Anderenfalls stellt man sich aus Phosphorchlorür und Wasser eine geeignete Lösung von phosphoriger Säure dar.

Anm. 2. Die Fällung des Quecksilbers in der Form von Chlorür dient auch zur Trennung der Quecksilberoxydul- von den Quecksilberoxydverbindungen, sowie ganz allgemein zu derjenigen von den Alkalien, alkalischen Erden und Schwefelammonmetallen.

Allgemein trennbar ist schließlich das Quecksilber von allen denjenigen Metallen, welche mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung nicht gefällt werden. Hierzu kocht man die betreffenden salzsauren Auflösungen, welche frei von Salpetersäure sein müssen, am aufrechten Kühler mit dem überschüssigen Reagens, sammelt nach dem Erkalten alles metallisch ausgeschiedene Quecksilber auf einem Filter, wäscht es mit kaltem Wasser unter Zusatz von verdünnter Salzsäure aus, gibt das feuchte Filter in ein kleines Becherglaschen, löst in heißer, nicht zu verdünnter Salpetersäure, filtriert, trocknet ein (unter Zusatz von 0·5—1 g Chlorkalium), nimmt in Wasser und Salzsäure wieder auf und fällt mit Schwefelwasserstoffgas. Die Wägung als metallisches Quecksilber ist schwierig und zu leicht mit Verlusten verknüpft, so daß man nicht wohl dazu raten kann. Recht erwünscht wären einige Versuche, das metallisch isolierte Quecksilber im Wasserdampfstrome aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit überzudestillieren.

VI. Quecksilber von Wismut[1] [XLIII].*

Diese Trennung erfolgt nach der Wasserstoffsuperoxydmethode genau so, wie diejenige von Quecksilber und Blei (III. 1). Als geeignetes Ausgangsmaterial benutzt man metallisches Wismut oder Wismutoxyd und Quecksilberoxyd. Unter Beobachtung der a. a. O. gegebenen speziellen Vorschriften ist für eine genaue Bestimmung des Wismuts neben Quecksilber eine einmalige Fällung des ersteren meist ausreichend, sonst zu wiederholen.

Die Fällung des Quecksilbers in dem Wismut-Filtrat als HgS wird wie bei der Trennung von Quecksilber und Mangan vorgenommen (S. 83).

[1] Ber. **28**, 994.

Anmerkung. Unsichere Resultate liefert hier die Fällung des Wismuts als Oxychlorid oder als basisches Nitrat, weil bei Ausschluß aller freien Säure basisches Quecksilbersalz mitfällt und bei Gegenwart solcher etwas Wismut gelöst bleiben würde.

VII. Silber von Blei[1] [XLIV].

1. Durch Salzsäure s. S. 82.

2. Durch Wasserstoffsuperoxyd. Je 0·35—0·4 g Silber- und Bleinitrat werden in 25 ccm Wasser und 5 konz. Salpetersäure gelöst, worauf man diese Flüssigkeit durch den Tropftrichter unter fortwährendem Umrühren in ein Gemisch von 25 konz. Ammoniak und 40 ccm Wasserstoffsuperoxyd tröpfeln läßt. Nach längerem Stehenlassen (3—6 Stunden) unter zeitweiligen Umrührungen sammelt man den Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn zuerst mit verdünntem Ammoniak und am Schluß mit kaltem Wasser sorgsam aus (Platinprobe), trocknet und wägt als PbO im Platintiegel (S. 245).

Das ammoniakalische Filtrat des durch Wasserstoffsuperoxyd ausgefällten Bleies wird zunächst in einer geräumigen Berliner Porzellanschale konzentriert bis zur Verjagung des überschüssigen Ammoniaks, dann einige Zeit, nach Zusatz überschüssiger Salpetersäure, erhitzt und durch ein nasses Filter gegossen. Fast regelmäßig beobachtet man nämlich in der salpetersauren Flüssigkeit das Vorhandensein geringer Mengen unlöslicher Silberverbindungen, die man nach dem Abfiltrieren durch eine succesive Behandlung des Filters mit Ammoniak, späterhin mit kochendem Wasser und heißer verdünnter Salpetersäure wieder mit dem Filtrat vereinigt. Das Silber wird schließlich in der üblichen Art gefällt und bestimmt (S. 10).

Anm. 1. Fällt man umgekehrt eine saure Silberbleilösung mit überschüssigem Ammoniakwasserstoffsuperoxyd, so verbleibt durchschnittlich ein halbes Prozent Blei gelöst, was sich hier aber dadurch verhüten läßt, daß man nachträglich der Fällung 5 ccm einer kaltgesättigten Lösung von Ammonkarbonat hinzufügt. Das gleiche bewirkt ein kleiner Zusatz von Ammonsulfat.

Anm. 2. Die Wägung des Bleis als Bleisulfat (Lösung des Bleihyperoxyds in verdünnter Salpetersäure etc.) ist infolge größeren Zeitverbrauches erst in zweiter Linie zu empfehlen.

Anm. 3. Das Blei kann durch Schwefelsäure und Alkohol nicht von dem Silber getrennt werden, weil sich der Bleisulfatfällung Silbersulfat beimengt.

[1] Ber. 28, 1496.

3. Durch Chromsäure.[1] Diese Trennung gelingt sehr vollkommen nach folgender Vorschrift: Man löst je 0·5—0·6 g der Nitrate in 100 ccm Wasser, fügt 2 ccm verdünnte Salpetersäure hinzu, fällt die in einer geräumigen Berliner Porzellanschale befindliche kochende Flüssigkeit mit einer ebenfalls kochenden 10proz. annähernd berechneten Kaliumbichromatlösung,[2] fügt jetzt unter Umrühren 15 ccm verdünntes Ammoniak (1 : 3) hinzu und erwärmt die restierende Bleichromatfällung 15—20 Minuten auf einem Wasserbade. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird ohne Verzug abfiltriert, der Niederschlag kalt zunächst mit schwach ammoniakalischem Wasser (3—4mal) und schließlich nur mit Wasser vollständig ausgewaschen. Dieses Bleichromat ist leicht auswaschbar (6—8maliges Waschen genügt durchschnittlich) und läuft dabei niemals trübe durch das Filter. Die Wägung des Bleichromats erfolgt am besten durch Veraschung nach S. 105.

Zur Ausfällung des Silbers säuert man das ammoniakalische Filtrat vom Bleichromat vorsichtig mit Salpetersäure an unter Vermeidung eines unnötigen Überschusses und fällt als Chlorid aus der ziemlich verdünnten Lösung. Man kann auch zuvor das in der Flüssigkeit befindliche freie Ammoniak durch Abdampfung verjagen und danach erst sauer machen.

VIII. Silber von Wismut[3] [XLV].*

1. Durch Wasserstoffsuperoxyd. Diese Trennung kann genau wie bei Silber + Blei (VII. 2) vorgenommen werden. Das mit wasserstoffsuperoxydhaltigem, verdünntem Ammoniak und Wasser gewaschene Wismuthyperoxydhydrat wird im Platintiegel als Bi_2O_3 gewogen (S. 245) und das Silber des Filtrats wie oben als Chlorsilber gefällt u. s. f. (S. 100).

2. Die Abscheidung des Wismuts als basisches Nitrat vgl. IX.

3. Bei der Ausfällung des Silbers als Chlorsilber hat reichlich freie Säure (Salpetersäure oder Essigsäure) zugegen zu sein, um die Bildung von unlöslichem basischem Wismutsalz zu verhüten. Das Chlorsilber muß unter Zuhilfenahme verdünnter Salpetersäure

[1] Ber. **26**, 1500.

[2] Die Berechnung liefert bei je 0·6 g angewandter Nitratmenge 0·58 g (abgerundet 0·6 g) $K_2Cr_2O_7$ = 6 ccm der 10proz. Lösung.

[3] Ber. **26**, 1499.

1 : 3 (eine Spritzflasche mit Schliffeinsatz damit füllen) gesammelt und ausgewaschen werden, worauf man die restierende Säure mit heißem Wasser verdrängt.

Nach Verdampfung aller überflüssigen Säure im Filtrat fällt man das Wismut als Hyperoxydhydrat (S. 91) und wägt es als Oxyd.

IX. Blei von Wismut [XLVI].*

Modifikation I. Man gibt 0·35—0·4 g metallisches Wismut und 0·4—0·5 g Bleinitrat, resp. 0·75—0·8 g einer Wismutbleilegierung in ein großes, wenigstens 750 csm fassendes Becherglas, überschichtet das Gemenge mit 50 ccm verdünnter Salpetersäure 1 : 3, löst und verdampft auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz, worauf man mehrere Male unter Umrühren kleine Mengen warmes Wasser hinzufügt, um eine dünne Lösung herzustellen, und dann von neuem eindickt, bis schließlich keine Salpetersäure mehr zu riechen ist. Auf diesen Rückstand werden nun 500 ccm kaltes Wasser (1 Gramm Ammonnitrat enthaltend) gegossen, die sich bildenden basischen körnigen Salze von $Bi(OH)(NO_3)_2$ und $Bi(OH)_2NO_3$ ordentlich verrührt und zerteilt, eine Stunde stehen gelassen, filtriert und gleichfalls mit Ammonnitrat-Wasser 1 : 500 gewaschen. Nach dem Trocknen des Niederschlags bei 95° erfolgt die Veraschung und Wägung als Bi_2O_3 wie bekannt. Da die bei dem Erhitzen entweichenden Salpetersäuredämpfe leicht etwas Substanz mitreißen, so vertreibt man die Hauptmasse derselben im kleinen Nickelbecher bei Siebbrennerhitze und erst den Rest durch direktes Glühen.

In dem entsprechend eingedampften Wismutfiltrat wird das Blei entweder mit $H_2O_2 + NH_3$, oder mit H_2SO_4 und Alkohol gefällt.

Modifikation II. Man löst das Wismutblei in einem geringen Überschuß von Salpatersäure (kleines Porzellanschälchen), gibt diese Flüssigkeit in die obige Wassermenge (mit verdünnter Salpetersäure ausspülen) und fügt nun umrührend tropfenweise solange starkes Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagiert.[1]

[1] Bei einer Trennung von Wismut und Kupfer kann man auch überschüssiges Ammoniak bis zum bleibenden Auftreten der blauen Kupferoxyd-Ammoniakfärbung in die Flüssigkeit hineinrühren, worauf man mit verdünnter Salpetersäure eben wieder entfärbt.

Durch die Fällung als basisches Nitrat ist das Wismut von allen anderen Metallen, mit alleiniger Ausnahme von Antimon, Zinn und Quecksilber, trennbar.

Ebenso vollständig läßt sich das Wismut aus salzsaurer Lösung als Wismutoxychlorid ausscheiden (Trennung von Silber und Blei hier ausgeschlossen). Die Wägung dieses Niederschlags auf einem gewogenen, bei 100° getrockneten Filter fällt nicht genau aus, da dieser Verbindung bei dem Auswaschen mit kaltem Wasser etwas Chlor entzogen wird. Vollständig zu verwerfen sind die Wägungen des aus Cyankaliumschmelzen gewonnenen metallischen Wismuts, weil nicht nur Porzellanstückchen sich von den hierzu genommenen Tiegeln mechanisch ablösen, sondern auch in Wasser lösliches Kaliumsilikat (aus der Tiegelmasse) entsteht, so daß dadurch alle etwa anbringbaren Korrekturrückwägungen[1] illusorisch werden.

X. Blei und Kupfer[2] [XLVII].*

1. Die Wasserstoffsuperoxydmethode.

Zur Ausführung der Trennung werden ungefähr 0·5 g Bleinitrat und 0·3 g metallisches Kupfer in einem bedeckten Bechergläschen mit 50 Wasser und 10 ccm konz. Salpetersäure auf dem Wasserbade gelöst, um sodann diese Flüssigkeit aus einem kleinen Hahntrichter unter tüchtigem Umrühren in ein Gemisch von 30—40 ccm konz. Ammoniak und 50—75 ccm 3proz. Wasserstoffsuperoxyd hineinzutröpfeln. Nach 3—6stündigem Stehenlassen (vgl. S. 100 u. 214) wird abfiltriert und der gelblichbraune Niederschlag von Bleihyperoxyd zunächst kalt mit einer Mischung von Wasserstoffhyperoxyd (1 Vol.), konz. Ammoniak (1 Vol.) und Wasser (6—8 Vol.) mindestens 5 mal gewaschen, bis die blaue Kupferfarbe im Filterpapier nicht mehr sichtbar ist, hierauf mit verdünntem, etwa 70° warmem Ammoniak (1 : 8) und am Ende mit gleich heißem Wasser. Die Weiterbehandlung und Wägung der Fällung erfolgt nach S. 228 oder 245 und diejenige des im Filtrat befindlichen Kupfers nach S. 66.

[1] Es bleiben einerseits Metallbeschläge in dem zur Cyankaliumschmelze genommenen Porzellantiegel haften (mechanisch nicht entfernbar), andererseits mengen sich den beweglichen Metallteilen Porzellanstückchen bei!

[2] Ber. **26**, 2329 u. 2331.

Anm. 1. Verwendet man zur Ausfällung des Bleies einen reichlichen Überschuß von Wasserstoffhyperoxyd (80—125 ccm und mehr), so nimmt der zuerst braune Niederschlag hellere Farben an und geht größtenteils in weiße, lebhaft perlmutterglänzende, unter dem Mikroskope scharfe Konturen zeigende Blättchen über, welche sich ebenfalls als vollkommen unlöslich in kaltem wie heißem Wasser und desgleichen in verdünntem Ammoniak erweisen. Dieselben sinken in der Flüssigkeit rasch zu Boden und lassen für die Zwecke des Auswaschens, Glühens und Wägens dieselbe Behandlung zu, wie die flockige Ausscheidung von Bleihyperoxydhydrat.

Anm. 2. Will man noch vorteilhafter eine essigsaure Metallösung verarbeiten, so empfiehlt sich als Trennungsmaterial neben dem Bleinitrat reines Kupferoxyd, bezw. -acetat von bekanntem, sicherem Kupfergehalt. Hat man hingegen ein Gemenge von Bleinitrat und Kupfersulfat zu analysieren, so kann man das bei der Auflösung sich bildende Bleisulfat durch Zusatz von 5 oder 10 ccm Eisessig und 10 bezw. 20 ccm Ammoniak wieder in Lösung bringen (vgl. S. 89) und nun diese ammoniakalische Flüssigkeit in das Wasserstoffsuperoxyd-Ammoniak tröpfeln.

Anm. 3. Läuft infolge von Zufälligkeiten der Bleiniederschlag anfänglich eine Spur getrübt durch, so werden die ersten Filtratmengen von neuem durch dasselbe Filter zurückgegeben.

Anm. 4. Die Trennung von Kupfer und Blei nach der Wasserstoffsuperoxydmethode hat sich in vieljähriger Laboratoriumspraxis ausgezeichnet bewährt und gehört jetzt zu unseren besten quantitativen Trennungen. Die Unlöslichkeit der erhaltenen Bleiniederschläge in Wasser, Ammoniak und Ammonsalzen ist eine ganz außerordentliche, eine viel größere als beispielsweise die des Bariumsulfats gegenüber saueren Flüssigkeiten.

2. Die Schwefelsäurealkoholmethode.

Zur Anwendung dieses Verfahrens wird Bleinitrat zusammen mit metallischem Kupfer in 100 ccm Wasser und der erforderlichen Menge Salpetersäure gelöst, das Blei hierauf siedend heiß mit verdünnter kochender Schwefelsäure (vgl. S. 3) gefällt, das Becherglas vom Feuer genommen und die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen 90grädigem Alkohol vermischt, welche Fällung solange bedeckt auf dem Wasserbade zu erhitzen ist (drei bis sechs Stunden), bis sich die über dem Niederschlag befindliche Lösung völlig geklärt hat. Nach dem Erkalten filtriert man ab, wäscht das gesammelte Bleisulfat mit kaltem 50proz. Spiritus aus und trocknet es gut bei 90°, worauf die saubere Trennung von Niederschlag und Filterpapier erfolgt behufs sorgfältigster Veraschung des letzeren in einem gewogenen Porzellantiegel. Über der Filterasche verdampft man zur Wiederaufnahme von redu-

ziertem metallischem Blei einige Kubikzentimeter verdünnte Salpetersäure, durchfeuchtet den Rückstand mit 2—5 Tropfen Schwefelsäure, raucht den Überschuß mit rotierendem Flämmchen ab, fügt nunmehr die Hauptmenge des Bleisulfats hinzu und glüht 10—15 Minuten hindurch, zum Schluß mit ganzer Flamme.

In dem alkoholischen Filtrat ist zunächst der Alkohol zu verdampfen, sodann verdünnt man stark und fällt in der Wärme das Kupfer mit Schwefelwasserstoffgas. Mit Natronlauge kann das Kupfer nicht gefällt werden infolge des Vorhandenseins organischer Substanzen (aus der Einwirkung der Salpetersäure und Schwefelsäure auf den Alkohol), wodurch dasselbe teilweise gelöst bleibt. Die weitere Verarbeitung des Kupfersulfids vgl. S. 40.

Der Ausscheidung des Kupfers als Rhodanür steht öfters die Gegenwart zu großer Mengen von freier Salpetersäure und Schwefelsäure hindernd entgegen. Hat man solche durch gewissenhaftes Arbeiten vermieden, so neutralisiert man mit reinem Natron, säuert event. mit Essigsäure oder Salzsäure wieder an und fällt in nicht zu verdünnter Lösung mit Rhodanammon (vgl. S. 42).

Das Sulfatverfahren gewährt keinerlei Vorteile gegenüber der gleichfalls ganz genauen und dabei glatt durchführbaren Wasserstoffsuperoxydmethode. Ein entschiedener Vorzug der letzteren ist es aber, daß man mit ihrer Hilfe in Bleisalzen und deren Gemischen mit anderen Metallen gleichzeitig ihren Schwefelsäuregehalt zu ermitteln vermag (vgl. S. 214).

3. Die Chromatmethode.

a) In ammoniakalischer Lösung.

Gelöst werden 0·4—0·5 g Bleinitrat oder Bleizucker und 0·3—0·4 g metallisches Kupfer resp. Kupferoxyd in der nötigen Menge Sapetersäure unter Zusatz entsprechender Quantitäten Wasser, hierauf fast zur Trockne eingedunstet, in 100 ccm Wasser inkl. 3—4 ccm verdünnter Salpetersäure neuerdings gelöst und in der Kochhitze mit 8—10 ccm einer 10proz. Kaliumbichromatlösung gefällt (Theorie für 1 g (à 0·5 g) der Nitrate = 0·81 g $K_2Cr_2O_7$ = 9 ccm Bichromatlösung wenigstens). Jetzt fügt man unter Umrühren 25—30 ccm verdünntes Ammoniak hinzu, um das in Lösung gehaltene Bleichromat niederzuschlagen, erhitzt

noch bedeckt 15—20 Minuten auf dem kochenden Wasserbade, läßt erkalten, filtriert alsdann ohne Verzug ab und wäscht den Niederschlag zuerst mit kaltem, schwach ammoniakalischem Wasser, am Ende bloß mit Wasser sorgfältigst aus. Das zurückbleibende Bleichromat wird entweder auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter (S. 197), oder nach der Veraschungsmethode gewogen. Im letzteren Falle hat man die Fällung sehr gut bei 90° zu trocknen und den Niederschlag möglichst vollständig vom Filter zu entfernen, ehe man letzteres in einem Porzellantiegel für sich verascht, um später das beiseite gestellte Bleichromat hinzuzufügen. Es empfiehlt sich, vorerst über der bei möglichst gelinder Hitze erhaltenen Filterasche einige Tropfen ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd zur Wiederoxydation von Chromoxyd zu verdampfen. Sehr schön gelingt die Wiederoxydation des reduzierten Chromoxyds zu Chromsäure bei dem Veraschungsverfahren auf S. 245.

b) In essigsaurer Lösung.

Hierzu werden ca. je 0·35 g Bleinitrat und metallisches Kupfer in einem größeren Becherglase mit etwas Wasser und der erforderlichen Menge Salpetersäure gelöst, auf dem H_2Obade neuerdings eingetrocknet, in 100 Wasser und 1 ccm Eisessig wieder aufgenommen, mit 10—15 ccm Natriumacetat (10%) versetzt und durch 0·3—0·5 g Kaliumbichromat (besser Ammoniumbichromat) gefällt. Den gelben Niederschlag von Bleichromat stellt man solange auf das kochende Wasserbad, bis völliges Absitzen desselben erfolgt ist, läßt jetzt erkalten, filtriert nun erst ab und wäscht mit kaltem H_2O aus. Die schließliche Wägung des Bleis erfolgt wie in dem vorhergehenden Beispiel 3a.

Zu dem alles Kupfer enthaltenden Filtrat fügt man 5 ccm konz. Schwefelsäure und fällt es in der Hitze mit Schwefelwasserstoff (vgl. S. 40). Die Weiterbehandlung des erhaltenen Kupfersulfids s. ebenda. Man beachte, daß demselben eine bestimmte Quantität Schwefel beigemengt ist gemäß der Gleichung:

$$2CrO_3 + 3H_2S + 6HCl = 2CrCl_3 + 6H_2O + 3S.$$

XI. Blei von Cadmium [XLVIII].*

1. Wasserstoffsuperoxydmethode.[1]

Hier dient als Ausgangsmaterial einerseits reines Cadmiummetall oder Cadmiumoxyd,[2] andererseits aus heißer Lösung umkristallisiertes und bei 100° getrocknetes Bleinitrat. Je 0·5 g dieser Substanzen übergießt man in einer Henkelschale mit 25 bis 30 ccm warmem Wasser, fügt 5 ccm konz. Salpetersäure hinzu und dampft die Lösung zur Trockne ein. Der Trockenrückstand wird mit 5 ccm konz. Salpetersäure und 30 ccm Wasser aufgenommen und kalt in eine Mischung von 15 ccm konz. Ammoniak und 30 ccm Wasserstoffhyperoxyd unter Umrühren eingetragen. Dabei entsteht anfänglich ein schwarzbrauner Niederschlag, der sich aber bald rotgelb färbt und unmittelbar zu Boden sinkt, Der entstandene Niederschlag wird 4—5 Stunden stehen gelassen, dabei mehrmals aufgerührt, aufs Filter gebracht und ausgewaschen, wie solches bei der ersten Trennung von Wismut und Cadmium angegeben ist (S. 110). Da sich dieser Niederschlag nicht völlig cadmiumfrei erweist, so ist auch hier eine abermalige Fällung notwendig. Die Ausführung der letzteren, die Isolierung des Cadmiums in den Filtraten, sowie die Verwandlung der zweimaligen Fällung in die einmalige siehe bei den nachstehenden Trennungen des Wismuts von Kupfer und von Cadmium.

2. Mit Schwefelsäure und Alkohol wie bei Blei und Kupfer S. 104.

XII. Wismut von Kupfer[3] [XLIX].*

1. Fällung des Wismuts in der Kälte.

Als ein sehr geeignetes Ausgangsmaterial benutzt man die Metalle selbst in ihrem reinsten Zustande. Man löst hiervon je ca. 0·3 g mit 7·5—10 ccm konz. Salpetersäure in einer großen Porzellanhenkelschale auf, verdünnt alsdann mit 50 ccm Wasser und fällt jetzt das Wismut, indem man diese Flüssigkeit in eine

[1] Z. f. anorg. Chem. **8**, 305.

[2] Verfügt man über große Cadmiumsulfatkristalle, so zerkleinert man eine größere Menge derselben, vermischt gut und stellt deren Cadmiumoxydgehalt durch einige genaue Sonderbestimmungen fest.

[3] Ber. **26**, 2908.

Mischung von 50 ccm dreiproz. Wasserstoffsuperoxyd und 30 ccm konz. Ammoniak eintröpfelt. Der entstehende mattgelbe, kleinflockige Niederschlag von Wismuthyperoxyd setzt sich in der Flüssigkeit rasch zu Boden. Die erhaltene Fällung bleibt zweckmäßig einige Minuten stehen und wird vor dem Abfiltrieren noch mit 100 ccm Wasser verdünnt zur Abschwächung der chemischen Wirkungen von seiten der überschüssigen Reagentien auf das Filtrierpapier. Den auf das Filter gebrachten Niederschlag wäscht man unter verschiedenen Verhältnissen aus, zuerst mit einer Mischung von 2 Volumenteilen Wasserstoffsuperoxyd, 1 Volumen konz. Ammoniak und 8 Volumen Wasser, alsdann mit warmem, stark verdünntem Ammoniak (1 : 8) und zuletzt nur mit heißem Wasser, bis das Waschwasser auf Platinblech keinen Rückstand mehr gibt. Um genaue Resultate zu erzielen, hauptsächlich um das Wismut gleich bei der ersten Fällung möglichst kupferfrei zu bekommen, muß das Auswaschen anhaltend und mit peinlichster Sorgfalt geschehen. Man achte besonders darauf, daß auch die von dem Niederschlage nicht berührten Filterpartien, vor allem die Filterränder wiederholt extrahiert werden, und halte, um ein Urteil über den Erfolg zu gewinnen, ab und zu den Trichter gegen das Licht, zur Erkennung eines etwa noch vorhandenen bläulichen Scheines; desgleichen darf man nicht einen zu kräftig herausgeblasenen Waschstrahl gebrauchen, da sonst das Filterpapier leicht verletzt wird und dadurch geringe Teilchen des Niederschlags mechanisch mit hindurchgeführt werden. Nach vollendetem Auswaschen trocknet man den Niederschlag bei 90—95° im Luftbade, um schließlich als Oxyd im Platintiegel zu wägen (S. 245).

Das alles Kupfer gelöst enthaltende Filtrat vom Wismut dampft man zunächst zur Verjagung des überschüssigen Ammoniaks in einer Berliner Schale stark ein, fügt alsdann 15 ccm konz. Schwefelsäure hinzu und erhitzt nun so lange, bis alle Salpetersäure vollständig verjagt ist, worauf man verdünnt, in ein größeres Becherglas abfiltriert, die Flüssigkeit wenigstens auf 350 ccm Volumen bringt und das Kupfer als Sulfid unter fortdauernder Erwärmung mit Schwefelwasserstoff fällt, und zwar so lange das Gas einleitet, bis sich der Niederschlag, rein schwarz gefärbt, rasch auf dem Boden des Gefäßes ablagert. Ein so ausgeschiedenes Kupfersulfid ist sehr schnell abfiltrierbar und läuft beim Auswaschen mit heißem, schwefelwasserstoffhaltigem Wasser nie-

mals trübe durch (S. 39). Man hüte sich aber hierbei möglichst vor zu gewaltsamem Aufspritzen des Waschwassers, wodurch ebenfalls und zwar mechanisch ein solch lästiges Verhalten des Niederschlages hervorgerufen werden kann. Als ein vorzügliches Schutzmittel gegen das Trübedurchlaufen erweist sich stets ein kunstgerechtes direktes Aufgießen des Waschwassers aus einem kleinen, mit Ausguß versehenen Bechergläschen. Das ausgewaschene Kupfersulfid ist nach den Angaben auf S. 40, 228 u. 230 weiter zu behandeln.

Anmerkung. Sehr vollkommen und kaum mühsamer führt die zweimalige Fällung des Wismuts zum Ziele.

2. Fällung des Wismuts unter gleichzeitiger Anwendung von Wärme.

a) Erhitzung des Wismuthyperoxydhydrats ohne Gegenwart von Hydroxylamin.

0·3 g Wismutmetall und 0·3 g Kupfer werden in einer großen Berliner Schale in 5 ccm konz. Salpetersäure aufgelöst, mit 100 ccm Wasser verdünnt und zunächst kalt in einer Mischung von 40—50 ccm Wasserstoffsuperoxyd und 30 ccm konz. Ammoniak ausgefällt; hierauf erhitzt man diese Fällung 5—10 Minuten lang auf dem kochenden Wasserbade, fügt jetzt noch 50 ccm kochendes Wasser hinzu und filtriert sofort heiß ab. Den vorhandenen mattgelben, geringvolumigen Niederschlag wäscht man alsdann mit einer Mischung von 2 Volumenteilen Wasserstoffsuperoxyd und 1 Volumenteil konz. Ammoniak, welcher man unmittelbar vor dem Gebrauch 8 Volumenteile heißes Wasser hinzugefügt hat, aus; zuletzt wird nur warmes Wasser genommen. Die bei dem Auswaschen zu beobachtenden Vorsichtsmaßregeln sind dieselben, wie bei der Wismutfällung ohne jede Anwendung von Wärme.

b) Die Fällung des Wismuts bei gleichzeitiger Gegenwart von Hydroxylamin.

Bei Gegenwart von 2—3 g Hydroxylaminchlorid nimmt das vorerst in der Kälte gefällte körnig-amorphe, gelbliche Wismuthyperoxydhydrat eine weiße Farbe und kristallinische Beschaffenheit an (mikroskopische Nädelchen), welche erstmalige Ausscheidung aber Spuren von Kupfer hartnäckig zurückhält, die leicht und rasch durch eine zweite Fällung vollkommen beseitigt werden

können. Der Hydroxylaminniederschlag ist noch leichter filtrierbar, wie die Fällung a.

Anm. 1. Im Vergleich zu der Trennung des Wismuts vom Kupfer entweder nur durch Fällung des ersteren mit überschüssigem Ammoniak oder durch überschüssiges Ammonkarbonat gestalten sich die vorstehenden Fällungsarten wesentlich verschieden. Die bloße Ammoniakfällung kann drei bis viermal wiederholt werden, ohne daß dadurch das Wismut völlig kupferfrei erhalten wird, und ähnliche, wenn auch nicht ganz so nachteilige Verhältnisse begleiten die Ammonkarbonattrennung in der Kochhitze, welche außerdem auch zu niedrig ausfällt, weil sich das Wismutkarbonat in den überschüssigen Ammonsalzen etwas auflöst. Über den Genauigkeitsgrad der Ausfällung des Wismuts mit einem großen Überschuß von ammonnitrathaltigem Wasser (S. 102) müssen noch besondere Versuche, wie Wägung der erhaltenen Niederschläge im Platintiegel (S. 245) und nachherige Prüfungen der erzielten Präparate, angestellt werden.

Anm. 2. Die oben als Grundlage gewählte Salpetersäure ist unter Umständen vorteilhaft durch Eisessig oder Salzsäure zu ersetzen.

XIII. Wismut von Cadmium[1] [L].

Als Ausgangsmaterial dienen entweder die reinen Metalle oder deren Oxyde. Ungefähr je 0·4—0·5 g derselben übergießt man in einer Porzellanhenkelschale mit 10 ccm Wasser, gibt dazu 5 ccm konz. Salpetersäure, erwärmt bis zur vollständigen Lösung auf dem Wasserbade und dampft zur Trockne ein. Den Trockenrückstand nimmt man mit 5 ccm konz. Salpetersäure (D. 1·4) und 25—30 ccm Wasser auf und gießt die Lösung zu der in einer großen Henkelschale befindlichen Mischung von 25 ccm konz. Ammoniak und 30—50 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung (3—4proz.) unter fordwährendem Umrühren dünnstrahlig ein. Bei lebhafter Sauerstoffentwicklung bildet sich ein mattgelber Niederschlag von Wismuthyperoxydhydrat, der sich augenblicklich zu Boden setzt. Zweckmäßig rührt man denselben noch mehrmals auf, gibt ihn dann, nachdem er sich wieder vollkommen abgelagert hat, auf das Filter und wäscht zuerst mit Ammoniakwasser, dann nur mit kaltem Wasser aus, bis ein Tropfen der Waschflüssigkeit ohne Rückstand verdampft. Da bei der ersten Fällung immer etwas Cadmium mechanisch mitgerissen wird (ca. 0·5—0·6 Prozent, wie eigens angestellte Analysen ergaben), so löst man den Niederschlag auf dem Filter mit heißer verdünnter Salpetersäure bei Wasserstoffsuperoxyd-Zusatz wieder auf, wäscht das Filter mit

[1] Z. f. anorg. Chem. **8**, 302.

der Säure und Wasser sorgfältig nach und dampft das Filtrat zur Trockne ein, um die genau wie oben herzustellende Lösung des Trockenrückstandes (30 ccm Wasser + 5 ccm konz. Salpetersäure) nochmals in der angegebenen Weise zu fällen. Sollten bei der Aufnahme des Wismutniederschlags einige braune Flöckchen ungelöst auf dem Filter zurückbleiben, was nur vorkommt, wenn man kein Wasserstoffsuperoxyd hinzufügt, so genügt der Zusatz weniger Tropfen warmer konz. Salpetersäure zu deren Lösung.

Die Eintrocknung der erneuten Wismutlösung u. s. f. kann unterbleiben, wenn man auf das Lösen des Niederschlags gleich die vorgeschriebene Menge von 5 ccm konz. Salpetersäure verwendet.

Die Bestimmung des Cadmiums in den vereinigten Wismutfiltraten geschieht wie bei der Trennung von Cadmium und Mangan S. 85. Die Doppelfällung bei der Trennung von Wismut und Cadmium kann unter Berücksichtigung der S. 111 vorgeschlagenen Bedingungen schließlich in eine einfache umgewandelt werden, doch ist es praktischer, sie beizubehalten.

XIV. Kupfer von Cadmium [LI].

1. Cyankaliumverfahren. Die Lösung der beiden Metallsalze wird, wenn noch sauer, zuerst mit Natronlauge neutralisiert und dann so lange mit frisch hergestellter Kaliumcyanidlösung versetzt, bis sich der anfangs entstehende Niederschlag von Kupfer-Cadmiumcyanür vollkommen wieder aufgelöst hat. Aus dieser Lösung fällt durch Schwefelwasserstoff nur das Cadmium als hellgelb gefärbtes Sulfid heraus, welches man nach stärkerem Verdünnen der Flüssigkeit abfiltriert, sorgfältig mit kaltem Schwefelwasserstoffwasser auswäscht, in heißem schwachem Königswasser wiederum löst und nach dem Verjagen der überflüssigen Säure mit Kalium- oder Natriumkarbonat zur Wägung als Oxyd niederschlägt.

Das Cadmiumsulfidfiltrat ist mit konz. Schwefelsäure kräftig anzusäuern, bis zur Zersetzung aller Cyanide zu kochen (Vorsicht! Zugschrank) und endlich mit Schwefelwasserstoff zu fällen u. s. w. (S. 40).

2. Die Hofmannsche Methode.[1] Man fällt beide Metalle in schwach saurer, verdünnter Lösung mit Schwefelwasserstoff bei ge-

[1] Ann. Chem. Pharm. **115**, 286.

linder Temperatur und anhaltendem Einleiten des Gases, filtriert erst nach dem Erkalten ab, wäscht den gesammelten Niederschlag 4—5 mal durch bloßes Aufgießen (S. 109) von kaltem Schwefelwasserstoffwasser aus, gibt alles (Fällung und Filter) in ein Becherglas, übergießt mit 60 ccm verdünnter Schwefelsäure 1 : 5 Teile und kocht so lange bedeckt und unter Ersatz des verdampften Wassers, bis der Niederschlag eine rein schwarze Farbe (ohne chromgelbe Pünktchen) angenommen hat, worauf man abfiltriert und mit heißem Wasser auswäscht. Niederschlag und Filtrat sind wie bekannt zu verarbeiten.

Auf den Grundlagen der im Vorstehenden mitgeteilten einfacheren Trennungen läßt sich leicht ein bestimmter Gang auch für kompliziertere Mischungen kombinieren. Als Beispiel der Art möge hier die Trennung sämtlicher Metalle der Kupfergruppe nach der Wasserstoffsuperoxydmethode u. s. f. angedeutet sein. Zunächst würde man Blei und Wismut durch Eintröpfelung der sauren Acetat- oder Nitratlösung in ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd als Hyperoxydhydrate entfernen, in dem Filtrate dieser Fällung nach möglichster Verjagung der Ammonsalze das Silber als Chlorid fällen, daraufhin das Quecksilber als Metall oder als Chlorür (S. 98 u. 132) und am Ende Kupfer + Cadmium nach S. 111 trennen.

Blei und Wismut trennt man entweder nach einer der S. 102 beschriebenen Lösungsmethoden oder durch Erhitzung ihrer Sulfide im Bromstrome (S. 242).

Trennungen der Kupfergruppe von der Arsengruppe.

I. Blei und Antimon [LII].*

Man gibt 0·6—0·8 g Buchdruckerletternmetall in Form feiner Schnitzel in eine Porzellanschale, fügt 2·5—3 g Weinsäurepulver hinzu, alsdann 10—15 ccm nicht zu konzentrierte Salpetersäure und erwärmt gelinde, bis alles gelöst ist, worauf fast zur Trockne verdampft und jetzt nur in Wasser unter Zusatz von möglichst wenig Salpetersäure aufgenommen wird. Die Flüssigkeit tröpfelt man unter Umrühren in einen natronalkalischen Überschuß von Natriumsulfidlösung (7·5—10 g Na_2S + 10 g NaOH + 300 H_2O), erwärmt die hierzu genommene große Porzellanhenkelschale so

lange auf dem Wasserbade, bis sich das ausgeschiedene reinschwarze Bleisulfid schön abgelagert hat, filtriert, wäscht mit heißem natriumsulfidhaltigem Wasser aus und verarbeitet das Blei weiter nach S. 230 und 103.

Das alles Antimon als Trinatriumsulfantimoniat enthaltende Bleifiltrat wird in einem großen Becherglase mit einem Überschuß von Salzsäure gefällt, der erhaltene Niederschlag bedeckt bis zur Klärung der Fällung erwärmt (H_2Obad), im gewogenen Asbestrohr gesammelt und als Sb_2S_3 gewogen (S. 226).

Nach den obigen Grundlagen können mit alleiniger Ausnahme des Quecksilbers[1] sämtliche Metalle der Kupfergruppe von Antimon und Arsen getrennt werden. Zur genauen Trennung derselben von Zinn hat man ein Gemisch gleicher Teile Natriummono- und pentasulfid (Na_2S_5) zu verwenden.

Die in der quantitativen Analyse hier und da immer noch übliche Trennung der genannten Metalle mit Ammoniumsulfid ist unbrauchbar, da hierbei ganz erhebliche Quantitäten der zu lösenden Sulfide, besonders von Antimon und Zinn, bei der Kupfergruppe zurückbleiben. Ob hier durch die umgekehrte Fällung, Eintröpfelung der Metallösung in warmes, stark überschüssiges Ammonsulfid, etwas zu verbessern ist, erscheint wenig aussichtsvoll. Eine nochmalige Lösung und Fällung gestaltet sich für die Sulfidniederschläge bereits kompliziert, ferner lästig und nicht versuchsfehlerfrei.

An Stelle der Weinsäure läßt sich auch vorteilhaft Zitronensäure verwenden. Bei den ausschließlichen Arsentrennungen fällt ein solcher Zusatz fort, da dieses Metall mit Wasser keine unlöslichen basischen Salze, resp. Oxychloride bildet.

Anm. 1. Ebenso exakt wie die Trennung des Bleies von Antimon auf flüssigem Wege ist auch die Trennung des Bleies und Antimons durch die Brommethode, wozu entweder beide aus ihrer verdünnten Weinsäurelösung bei Gegenwart freier Salzsäure mit Schwefelwasserstoff gefällt oder trocken mit Schwefelpulver sulfuriert werden (vgl. S. 251).

Anm. 2. Die für die Trennung von Blei und Antimon in Vorschlag gebrachten Schmelzmethoden mit Soda oder Potasche und Schwefel (gleiche Teile), ferner mit Kalium- oder Natriumpentasulfid, sowie mit entwässertem

[1] Eine stark alkalische Lösung von Alkalisulfid löst das Quecksilbersulfid auf und führt es in die Arsengruppe, von der es durch Übersättigen mit Ammoniumchlorid trennbar ist. Derartige Analysen vergleiche Z. f. anal. Chem. 31, 697.

Natriumthiosulfat sind weniger rationell und angenehm, weil sich dabei den isolierten Verbindungen Tonerde und Kieselsäure aus den Porzellantiegeln beimengt.

Anm. 3. Das bei der Natriumsulfidlösung befindliche Ätznatron muß natürlich hinreichen, um alle freie Säure der Metallösung zu neutralisieren. Bei sauberer Arbeit reichen hierzu 10 g desselben vollkommen aus; hat man kein sicheres Urteil über die vorhandene Säuremenge, so gehe man bei der Fällung äußerst behutsam zu Werke, um im richtigen Augenblicke noch mehr Natron der Flüssigkeit zuzufügen. Die Darstellung von Na_2S vgl. S. 46.

II. Trennung von Kupfer und Arsen.

(Hydrazinmethode.)

Zur Ausführung der obigen Trennung kann man als Grundlage zweckmäßig Kupfersulfat und arsenige Säure benutzen, welch letztere man mit einigen Tropfen starker Salpetersäure (Erwärmen!) zu Arsensäure oxydiert und dadurch auch zur klaren Lösung bringt. Diese Flüssigkeit wird tropfenweise einer 10 proz. Natronlauge (40—50 ccm) unter Umrühren zugegeben und dann durch Erwärmen nach Zusatz der nötigen Menge Hydrazinsulfatlösung das Kupfer gefällt. Der in vorzüglicher Beschaffenheit ausgeschiedene Niederschlag wird wie früher weiter verarbeitet (S. 33).

Das im Filtrat befindliche Natriumarseniat ist folgendermaßen zu bestimmen: Um zunächst die überschüssige Natronlauge zu entfernen, übersättigt man mit Salzsäure, am Schluß mit ein wenig zugemischter Salpetersäure, und dampft dann das Ganze unter steter Gegenwart von etwas Salpetersäure auf 80 ccm ein. Hat sich der Lösung Kieselsäure aus Glasgefäßen beigemengt, so darf man nur mit Salpetersäure übersättigen, vollkommen zur Trockne bringen, den Rückstand mit Salpetersäure und Wasser wieder aufnehmen und von dem Ungelöstgebliebenen abfiltrieren. Man läßt nun die klare, farblose Flüssigkeit erkalten und fügt überüberschüssiges Ammoniak und frische Magnesiamixtur in geringem Überschuß hinzu. Nach 15—24 stündigem Stehen (bei öfterem Umrühren) in der Kälte kann das häufig in Form sehr schön ausgebildeter, nadelförmiger Kristalle ausgefallene Ammoniummagnesiumarseniat abfiltriert werden. Die weitere Behandlung dieses Niederschlags und dessen Wägung s. S. 78.

Im Anschluß an die Trennung von Kupfer und Arsen sei hier noch diejenige von

III. Kupfer und Zink

nach dem Hydrazinverfahren angegeben.

Anzuwenden hierzu sind zweckmäßig die Sulfate. Dieselben löst man in einer beliebigen, aber nicht zu reichlich bemessenen Menge Wasser und fügt diese klare Flüssigkeit tropfenweise unter ständigem Umrühren einer 10 proz. reinen Natronlauge (50 ccm, eventuell weniger oder mehr), welche sich in einer glatten Berliner Schale befindet, hinzu. Es ist unbedingt nötig, die Fällung in einer solchen Schale vorzunehmen, da selbst Kaliglas nicht immer widerstandsfähig gegen alkalische Hydrazinlösung ist und dann eine Verunreinigung veranlassen kann. Der kalten und einen großen Überschuß an Natronlauge enthaltenden Flüssigkeit gibt man nunmehr die erforderliche Menge einer dreiproz. Hydrazinlösung zu und erhitzt langsam unter Umrühren auf einem Asbestdrahtnetz. Es tritt jetzt eine vollkommene, nach Erhitzen von wenigen Minuten zu Klümpchen zusammengeballte, rein rotbraune Ausscheidung von Kupfer ein, welche sich nach dem Erkalten und Verdünnen in der schon früher (S. 34) beschriebenen Weise leicht abfiltrieren läßt. Der gesammelte Niederschlag wird anhaltend mit heißem Wasser ausgewaschen. Beigemengte Zinkhydroxydspuren können durch eine vorausgehende Sonderwaschung mit warmer, ganz verdünnter Natronlauge beseitigt werden. Man beobachtet aber solche Verunreinigung nur sehr selten. Das bei 90° getrocknete Kupfer verascht man im offenen Porzellantiegel durch einfaches, kräftiges Durchglühen (unter Zerteilung gröberer Stückchen) bis zur Gewichtskonstanz, wenn ja nötig unter schließlicher Zuhilfenahme von Sauerstoffgas resp. einiger Tröpfchen starker, rückstandsfrei verdampfender Salpetersäure.

Das das Zink enthaltende Filtrat wird solange mit ziemlich konzentrierter Salzsäure versetzt, bis der nach einiger Zeit entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat und die klare, farblose Flüssigkeit deutlich sauer reagiert. Jetzt fügt man vorsichtig die überschüssige Sodalösung unter Umschütteln aus einer Pipette unter der Flüssigkeitsoberfläche hinzu, hierbei das nur zu ein Drittel angefüllte Becherglas stets mit einer durchlochten Uhrschale bedeckt haltend. Man verhütet so am besten alles Überschäumen und Verspritzen. Dieser Niederschlag von Zinkkarbonat ist in bekannter Art weiter zu behandeln und zu wägen.

Das geglühte Zinkoxyd muß rein weiß sein und sich klar in sehr verdünnter Essigsäure lösen, sonst enthält es Spuren von Kieselsäure, was übrigens nur ausnahmsweise vorkommt.

Anmerkung. Platinschalen sind hier weniger empfehlenswert, weil sich bei ihnen an einzelnen Stellen das Kupfer sehr fest anhaftend niederschlägt.

IV. Trennung von Kupfer und Aluminium.

(Hydrazinmethode.)

Ganz analog wie die voranstehenden Trennungen von Kupfer, Arsen und Zink auszuführen.

V. Kupfer und Zinn (Bronze) [LIV].*

1. Verfahren. 0·75—1 g Bronze wird unter Zerdrücken in einer Porzellanschale solange mit Salpetersäure von 1·2 Dichte digeriert, bis alles zu einem weichen gleichmäßigen Pulver zerfallen ist, worauf man auf dem Wasserbade völlig eintrocknet, den Rückstand mit starker Salpetersäure durchfeuchtet, 25—30 ccm Wasser hinzufügt, 15 Minuten erwärmt, die unlösliche Zinnsäure abfiltriert und mit heißem salpetersäurehaltigem Wasser auswäscht. Die Wägung des Zinns erfolgt sodann nach Seite 120. Man hat zu berücksichtigen, daß ein so abgeschiedenes Zinndioxyd Kupfer und eventuell auch Eisen einschließt, welche Verunreinigungen aber nach dem Glühen durch längeres bedecktes Erhitzen mit Salpetersäure 1 : 1 (H_2Obad) extrahierbar sind. Man behandelt deshalb die erhaltene, dunkel gefärbte, gut durchgeglühte Zinnsäure im Tiegel mehrmals mit der Säure, gießt diese vorsichtig durch ein Filter ab, dekantiert erschöpfend mit warmem Wasser nach, trocknet und verascht nun das neue Filter hinzu.

Das in den Filtraten befindliche Kupfer bestimmt man nach Abdampfung der überschüssigen Salpetersäure u. s. f. nach einer der bereits des Näheren beschriebenen Methoden. Enthält eine Bronze gleichzeitig Eisen und Zink, so scheidet man dieselben von dem Kupfer durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd (S. 68), fällt in dem Eisentrihydroxydfiltrat das Kupfer als Rhodanür (S. 42) und nach dessen Entfernung das Zink nach S. 44.

Man kann auch zuerst das Kupfer als Rhodanür heraus-

fällen und im Filtrate davon Eisen und Zink durch Wasserstoffhyperoxydammoniak (S. 68) trennen, d. h. nach vorausgegangener Zerstörung des überschüssigen Rhodanids etc.

2. Verfahren. Dasselbe beruht auf der von Busse[1] gemachten Beobachtung, daß eine Salpetersäure von ganz bestimmter Konzentration bei der Zersetzung der Bronze reines Zinnoxyd ungelöst zurückläßt. Das Verfahren hierzu ist das folgende: Man übergießt 0·5—1 g Bronzepulver mit 5—7 ccm Salpetersäure 1·5 Dichte und tröpfelt nach und nach aus einer Pipette 3 ccm Wasser hinzu, verdünnt nach völlig erfolgter Reaktion mit 50 ccm heißem Wasser, läßt absetzen, filtriert und wäscht die ausgetrocknete weiße Zinnsäure mit kochendem Wasser aus. Das Filtrat davon ist, indem man es eintrocknet u. s. f., auf in Lösung verbliebene Zinnsäure zu prüfen.

Anm. 1. Das Verfahren 1 bietet gegenüber demjenigen von 2 die Garantie einer absolut sicheren Unlöslichmachung der auch in starker Salpetersäure etwas löslichen nicht geglühten Zinnsäure.

Anm. 2. Das Zerkleinern größerer Stücke von Bronze geschieht durch geschicktes Zerschlagen mit einem Stahlhammer auf dem Ambos oder am vorteilhaftesten in einem größeren Mörser aus Bronze. Zum Abfeilen von Material darf man sich nur bester englischer Hartfeilen bedienen, weil sonst die Späne eisenhaltig werden. Man kann letztere durch Abwaschen (auf dem Filter) mit verdünnter kalter Salzsäure 1 : 10 u. s. f. von Eisen befreien, worin die Bronze so gut wie unlöslich ist. Das entschieden genaueste, rationellste und sicherste Verfahren bietet jedoch die Hydrazinchloridmethode, welche im folgenden beschrieben ist.

Trennung von Kupfer und Zinn.

(Hydrazinmethode.)

Zu diesem Zwecke behandelt man Gemenge von reinstem Kupfer und Zinn mit nicht mehr Königswasser, als unbedingt erforderlich ist, um eine klare grüne Lösung zu liefern.[2] Bei Verwendung eines größeren Überschusses des Säuregemisches muß dieser nach erfolgter Lösung durch Abdampfen bei mäßiger Hitze wieder entfernt werden, am sichersten unter vorherigen Zusatz von 0·5—1 g reinem Kaliumchlorid, da sich das Chlorzinn als komplexes Salz nicht so leicht mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Zur Hälfte mit Wasser verdünnt, gibt man diese

[1] Zeitschr. f. anal. Chem. **17**, 53.

[2] Am besten in einem Kölbchen mit Einschliffkondensationsrohr.

Flüssigkeit tropfenweise zu einer heißen, aus reinem Ätznatron von dem 15-fachen Gewichte der gelösten Metalle hergestellten Lauge, welcher 2—3 g Hydrazinchlorhydrat beigefügt sind. Die Wirkung des hier angewandten Chlorids ist dieselbe wie diejenige des zu den vorausgehenden Trennungen gebrauchten Sulfats, doch machte ich bei der Ausarbeitung der Methode die Wahrnehmung, daß die gleichzeitige Gegenwart von Sulfaten die Genauigkeit der Analysen beeinträchtigt, indem sich hierbei stets Spuren von Zinn der Kupferfällung beimengten und danach selbst durch Auswaschen des Niederschlages mit warmer verdünnter Natronlauge nicht mehr entfernen ließen, so daß die Kupferwerte um eine Kleinigkeit zu hoch ausfielen. Das so gefällte Kupfer wird eine Zeitlang in der Porzellanschale bei Gegenwart des überschüssigen Hydrazins erhitzt; diese stärkere Erwärmung hat den Zweck, etwa mitgerissenes Zinn als Natriumstannat wieder in Lösung zu bringen, was bei Abwesenheit von Sulfaten gut gelingt, selbstverständlich der hierzu nötige Überschuß an freiem Natron in der Flüssigkeit vorausgesetzt. Nach Abkühlung und eventuelles Verdünnen mit ausgekochtem Wasser filtriert man den Niederschlag durch ein Doppelfilter ab und wäscht tüchtig mit siedendem Wasser aus. Auch wird man aus einem zu hellen Farbenton der Fällung schon entnehmen, ob noch ein mehrfaches Waschen mit warmer, verdünnter Natronlauge vorausgehen soll. Die weitere Behandlung geschieht in analoger Weise wie bei den früheren Kupfertrennungen.

Die das Zinn enthaltende alkalische Lösung übersättigt man schwach mit starker Salzsäure. In dieser Flüssigkeit bewirkt jetzt überschüssiges Ammoniak eine Fällung von Zinnhydroxyd, welches sich jedoch auf Zusatz von gelbem Schwefelammonium leicht wieder löst. Das Ganze wird auf dem Wasserbade eine zeitlang erhitzt und danach vorsichtig mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert. Die entstehende Fällung von Zinnsulfid setzt sich nach etwa einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade klar ab und ist leicht filtrierbar. Den mit warmem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschenen Niederschlag führt man behufs Wägung durch mäßiges Glühen, zum Schluß in einem Sauerstoffstrome, in Zinnsäure über (vgl. S. 268).

Anm. 1. Will man das ausgeschiedene metallische Kupfer mit einer ganz schwachen Hydrazinchloridlösung auswaschen, so darf diese keine Spuren freier Säure einschließen, weil sonst Kupfer gelöst würde.

Anm. 2. Man achte auf einen etwaigen Eisengehalt des aus metallischem Natrium hergestellten, käuflichen Natrons. Man kann alsdann denselben in einer kunstgerecht zu wählenden Durchschnittsprobe aus einem größeren Quantum, etwa 1 Kilo, ein für allemal besonders bestimmen und für die zur Analyse abgewogene Menge des Präparates in Abrechnung bringen.

Anm. 3. Enthält eine Bronze außer Kupfer und Zinn noch etwas Zink resp. sehr geringe Mengen von Eisen, so leitet man in das natronalkalische Filtrat des Kupferniederschlages Schwefelwasserstoffgas, erwärmt eine zeitlang auf dem H_2O-bade und filtriert in richtiger Verdünnung von dem Zinksulfid ab (Auswaschung der Fällung mit natriumsulfidhaltigem Wasser!). Man beachte indessen, daß dem Zink in Natronlauge gelöst gebliebene Eisenspuren beigemengt bleiben. Zink und Eisen werden alsdann nach der Wiederlösung in wasserstoffsuperoxydhaltigem Ammoniak getrennt; desgleichen später Kupfer und Eisenhydroxyd (S. 68). Das Ansäuern der ursprünglichen natronalkalischen Lösung mit Salzsäure und die Wiederaufnahme des Zinnhydroxyds mit Ammoniak und Ammonsulfid ist für die Abscheidung kleiner Mengen von Zink und Eisen ganz und gar nicht empfehlenswert. — Die Isolierung des Zinnbisulfids aus der natronalkalischen Lösung erfolgt durch Salzsäure u. s. f. (S. 118).

Anm. 4. Man übersehe keine etwaige Verunreinigung durch Kieselsäure, was sich aber leicht dadurch vermeiden läßt, daß man nicht mit unnützen Ueberschüssen von Hydrazinchlorid arbeitet und alle Operationen in unversehrten Berliner Schalen vornimmt.

Bestimmungen und Trennungen in der Arsengruppe.

I. Bestimmung des Zinns in ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd[1] [LV].

Die Fällung des Zinns mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd gelingt, wie zahlreiche Versuche zeigten, nur bei Gegenwart von viel Ammonnitrat. Als Ausgangsmaterial benutzt man Pinksalz = $SnCl_4(NH_4Cl)_2$.

0·4—0·5 g desselben werden in 10 ccm Wasser und 5 Tropfen Salzsäure (zur Verhütung eines Niederschlags von basischem Salz) gelöst. Diese Flüssigkeit gibt man unter Umrühren zu einer Mischung von 20 ccm Wasser, 10 konz. Salpetersäure, 40 konz. Ammoniak und 25—30 Wasserstoffsuperoxyd.

Die erhaltene weiße flockige Fällung wird solange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die über dem Niederschlag befindliche

[1] Z. f. anorg. Chem. 12, 128.

Flüssigkeit vollkommen klar ist, worauf man erst abfiltriert und mit einer 10 proz., schwach ammoniakalischen Ammonnitratlösung vollständig auswäscht. Nach dem völligen Trocknen der gesammelten Zinnverbindung bei 95° verascht man zunächst nur das Filter in einem Porzellantiegel, fügt die inzwischen aufbewahrte Hauptmenge hinzu, glüht und wägt als SnO_2. Das mit Schwefelammon und danach mit überschüssiger Salzsäure versetzte Filtrat darf keine Spur gelber Zinnsulfidflocken, sondern nur milchige Schwefeltrübung zeigen.

II. Die Wägung des Antimons als Sb_2S_3 und als SbO_2 siehe S. 226 u. 227.

III. Die Wägung des Arsens als $Mg_2As_2O_7$ und als As_2S_3 siehe S. 78 u. 280.

IV. Arsen von Antimon.

1. Lösungsmethode. — Abscheidung des Arsens bei Gegenwart von Weinsäure oder Zitronensäure als Ammonmagnesiumarseniat, vgl. S. 204 u. 234.

2. Verflüchtigungsmethode. — Destillation des Arsens als Arsenchlorür in einem Salzsäurestrome auf S. 279.

V. Arsen von Zinn.

Wie IV; ferner vergleiche die nachstehende Trennung VI (Oxalsäure-M.), welche sich hier vielleicht eher als für die vergeblich versuchte Trennung von Quecksilber (S. 127) verwerten läßt.

VI. Antimon von Zinn [LVI].*

1. Oxalsäuremethode. — Ein Gemenge von 0·5 g Brechweinstein und 0·3 Pinksalz wird in 15 ccm verdünnter Salzsäure, zu der später noch ebensoviel Wasser zu geben ist, gelöst, und zwar ohne Anwendung von Wärme, darauf eine Lösung von 15 g Oxalsäure in 100 ccm heißem Wasser hinzugetan, mit siedendem Wasser auf annähernd 250 ccm aufgefüllt und bei Kochhitze durch Schwefelwasserstoffgas gefällt bis zur vollständigen Ausscheidung des Antimons (durchschnittlich 20—30 Minuten hierzu erforderlich). Der abfiltrierte, mit warmem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschene Niederschlag von Antimon wird, da er stets

noch zinnhaltig ist, samt dem Filter in ein weithalsiges Kochfläschchen (oder ERLENMEYER-Kölbchen) gebracht, mit 25—30 ccm starker Salzsäure 1:1 übergossen und bis zur Lösung des Schwefelantimons am kurzen Rückflußkühler im Wasserbade erwärmt,[1] dann nach Aus- und Abspülung des Kühlrohres der Papierbrei abfiltriert und mit warmer verdünnter Salzsäure, erst gegen Schluß mit Wasser ausgewaschen. Dieses Filtrat versetzt man nunmehr mit einer Lösung von 7·5 g Oxalsäure in etwa 50 ccm Wasser, füllt wieder bis zu 250 ccm auf und leitet Schwefelwasserstoff ein, bis die Flüssigkeit dauernd danach riecht. Jetzt wird sogleich abfiltriert, der Niederschlag ausgewaschen bis zu neutraler Reaktion und das Antimon nach S. 226 bestimmt.

Die vereinigten Filtrate der Schwefelwasserstoffällungen, welche das Zinn enthalten, werden unmittelbar in einem sehr großen Becherglase reichlich ammoniakalisch gemacht, darauf mit überschüssigem Ammoniumsulfid versetzt, bis alles klar gelöst ist (erwärmen), und endlich mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Die Weiterbehandlung des so erhaltenen Schwefelzinns vgl. S. 268.

Anm. 1. Das Filtrat des ersten Schwefelantimonniederschlages darf, noch heiß, mit Schwefelwasserstoff keine orangerote Trübung von Antimon geben.

Anm. 2. Das von der ersten Auflösung des Schwefelantimons herrührende Filter mit Papierbrei kann eventuell auf einen Antimongehalt untersucht werden, indem man es im bedeckten Becherglase einige Zeit mit konzentrierter Salzsäure unter Zugabe von Weinsäure erhitzt, darauf stark verdünnt, umschüttelt, abfiltriert und das Filtrat mit Schwefelwasserstoffgas prüft.

Gleich gute Resultate liefert die folgende Modifikation der Oxalsäuremethode: 1. 0·4—0·5 g Brechweinstein und 0·3—0·4 g Pinksalz abwägen und in ein großes Becherglas bringen; 2. in 20—25 ccm verdünnter HCl unter Erwärmen lösen (mit Uhrschale bedeckt und H_2O bad); 3. 15—20 g Oxalsäure in 200 ccm H_2O lösen, heiß zur Substanz schütten und das Ganze auf 300—400 ccm verdünnen; 4. bei etwas über 90° Hitze (nicht kochen!) wenigstens 15—20 Minuten einen flotten Schwefelwasserstrom einleiten; 5. ohne jeden Verzug abfiltrieren (weil beim längeren Stehenlassen des Niederschlags in der Flüssigkeit nachträglich Schwefelzinn ausfällt) und mit warmem Schwefelwasserstoffwasser aussüßen;

[1] Um eventuell letzte Spuren von Schwefelantimon sicher in Lösung zu bringen, empfiehlt sich ein schließliches kurzes Kochen auf dem Asbestdrahtnetz.

6) den gesammelten Niederschlag mit Salzsäure 1 : 1 in eine Kochflasche spritzen (hierzu legt man das Filter ausgebreitet auf eine große Uhrschale, versieht den Kolben mit einem kurzstieligen Trichter und besorgt die Überführung der Fällung mit einer kleinen feinstrahligen Spritzflasche); 7. Extrahieren des Filters durch wiederholtes Aufgießen kleiner Mengen im Reagensglase aufgekochter Salzsäure der gleichen Konzentration △ (zur Ausführung von 6 und 7 wird man unter normalen Verhältnissen nicht mehr als 25—30 ccm Säure verbrauchen); 8. den Niederschlag am senkrechten Rückflußkühler bis zur vollkommenen Lösung desselben kochen; 9. nach erfolgter Abkühlung das Kühlrohr mit einer Kleinigkeit verdünnter Salzsäure aus- und abspülen (großes Becherglas); jetzt die etwas verdünnte Lösung in dasselbe Becherglas filtrieren und das Filter mit verdünnter Salzsäure auswaschen (das Filtrat beträgt höchstens 50—75 ccm), 7—8 g Oxalsäure in 100 ccm Wasser lösen, hinzugießen, das Ganze auf ca. 250 ccm bringen und 90° heiß volle 15 Minuten im lebhaften Schwefelwasserstoffstrome behandeln. Das so erhaltene zinnfreie Schwefelantimon ist nach den oben zitierten Methoden weiter zu verarbeiten.

Die im großen, 1·5 Liter fassenden Becherglase vereinigten Zinnlösungen fällt man entweder wie in der ersten Angabe oder man macht unter Umrühren ammoniakalisch (ein breites Stück Lackmuspapier in die Flüssigkeit werfen), säuert wieder mit Essigsäure an, entfernt den Lackmusstreifen △ und leitet bei Wasserbadhitze andauernd Schwefelwasserstoff ein bis zur vollständigen Ausfällung des Zinns.

Anm. 1. Die Grundlagen der Oxalsäuremethode rühren von Clarke und Lesser (Z. f. anal. Chem. **27**, 218) her. Die obige, aus zahlreichen Versuchen hervorgegangene Form ihrer Ausführung halte ich für zuverlässiger als die noch wenig studierte Trennung von Antimon und Zinn vermittelst der Natronschmelze im Silbertiegel. Im besonderen ist in meinen Modifikationen des Clarke-Lesserschen Verfahrens auf die erst neuerdings richtig gewürdigte große Flüchtigkeit des Zinnchlorids in verdampfenden und kochenden Lösungen (vgl. S. 263) die für genaue Zinnbestimmungen unumgänglich notwendige Rücksicht genommen worden.

Anm. 2. Die Oxalsäuremethode zur Trennung von Sb und Sn ist neuerdings wieder besonders empfohlen worden (Chemisches Centralbl. 1902, I, 501 und II, 1014.

2. Die Natronschmelze. Dieselbe beruht auf der Unlöslichkeit des sauren pyroantimonsauren Natrium, $H_2Na_2Sb_2O_7 \cdot 6H_2O$,

in alkoholhaltigem Wasser im Gegensatz zu dem darin leicht löslichen Natriumstannat. Hierzu werden die unter den Vorsichtsmaßregeln von 1. in möglichst wenig verdünntem Königswasser 1 : 1 (8—10 ccm) gelösten Metalle oder Verbindungen derselben nach dem Verdünnen mit Wasser (bis zur fast eintretenden Trübung) mit Schwefelwasserstoff gefällt, der gesammelte Niederschlag bei 90° getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff von dem beigemengten Schwefel befreit, worauf man das trockene Filter samt den Sulfiden in einer kleinen Porzellanschale durch rauchende Salpetersäure (1·5 Dichte) vollständig oxydiert △ unter schließlicher Verjagung aller flüchtigen Säure, den Rückstand mit verdünnter Natronlauge alkalisch macht, in einen starkwandigen, geräumigen Silbertiegel (S. 311) überführt △, auf dem Wasser- und Luftbade wieder eintrocknet und mit mindestens der 10 fachen Menge (auf das Oxydgemisch bezogen) festem reinen Natron zusammenschmilzt (S. 312). Nachdem man die Schmelze 15—20 Minuten mit ganzer Flamme im Fluß erhalten und danach erkalten gelassen hat, weicht man sie in einer Porzellanhenkelschale mit Wasser auf, nimmt den Tiegel heraus, reinigt ihn sauber nebst dem beiseite gelegten Deckel △ und fügt nun zu der Flüssigkeit annähernd das gleiche Volumen Alkohol. Nach einer Stunde ruhigen Stehens filtriert man ab und spült und wäscht mit 50proz. kaltem Alkohol aus. Das so erhaltene Antimon ist in dieser Form nicht wägbar, sondern muß wieder in verdünnter erwärmter Weinsäure (5—10 proz.)—Salzsäure (1 : 4) gelöst (Becherglas mit Filter + Niederschlag + 100 ccm Lösungmittel u. s. w.) und als Schwefelantimon herausgefällt werden, dessen Verarbeitung alsdann nach S. 226 erfolgt.

Die abfiltrierte Zinnlösung verdampft man in einer Porzellanschale solange bis sie nicht mehr nach Alkohol riecht, gießt in ein Becherglas über, säuert mit Salzsäure an und fällt bei Wasserbadwärme mit Schwefelwasserstoff. Diese Fällung ist nachträglich solange bedeckt auf dem Wasserbade zu erwärmen bis sie sich gut abgelagert hat, worauf man filtriert und mit 5proz. Ammonnitrat auswäscht. Die Wägung des Zinns als SnO_2 ist nach S. 268 auszuführen.

Anm. 1. Enthält das vorliegende Gemisch von Antimonzinn gleichzeitig auch Arsen, so wird der bei 90° getrocknete Schwefelzinnniederschlag im länglich zusammengedrückten Filter in den Arsendestillationsapparat S. 279 geworfen, mit stärkster rauchender Salpetersäure oxydiert, im Kohlensäure-

strome davon wieder befreit und schließlich zusammen mit 10—15 g Eisenvitriol und 100 ccm konz. HCl der Destillation im Salzsäurestrome unterworfen.

Anm. 2. Bei der Ausfällung der ursprünglichen Antimonzinnlösung mit Schwefelwasserstoff ist genügend lange bei Wasserbadhitze einzuleiten, damit sich auch alles etwa vorhandene Arsen ausscheidet. Man versäume nicht, in das stark verdünnte Filtrat des erhaltenen Niederschlags nochmals Schwefelwasserstoff einzuleiten, um sich von dessen Ausgefälltsein zu vergewissern.

Anm. 3. Legierungen von Antimonzinn oxydiert man in einem glatten Porzellanschälchen zweckmäßig nur mit Salpetersäure und bringt den Trockenrückstand mit heißem Wasser direkt in den Silbertiegel.

Anm. 4. Oxydationen von Antimonzinngemischen mit Kaliumchlorat und Salzsäure sind der großen Flüchtigkeit des Zinnchlorids halber kaum rätlich (vgl. S. 122), falls nicht das Kaliumchlorid dieses verhindert.

Anm. 5. Der Nachteil der Natronschmelze liegt in dem Umstande, daß das dadurch isolierte Antimon silberhaltig ist. Da es nur schwierig gelingt, relativ kleinere Mengen Silber direkt durch Salzsäure von größeren Quantitäten Antimonsalzen zu trennen, so bleibt nichts anderes übrig, als das aus der weinsauren Lösung gefällte Schwefelantimon in Natriumsulfid zu lösen (S. 112) und nun von dem darin unlöslichen Silbersulfid abzufiltrieren u. s. f.

Die Trennung des Quecksilbers von der Kupfer- und Arsengruppe auf trockenem Wege (Glühen im Sauerstoffstrome).[1]

A. Die Trennungen von den Metallen der Kupfergruppe.

Quecksilber von Kupfer [LVII].*

Etwa 0·5 g Kupfervitriol und 0·2 g Quecksilberchlorid werden in überschüssiger Salzsäure gelöst, mit warmem Wasser auf 250 ccm verdünnt unter Zusatz von 5 ccm konz. Schwefelsäure, in heißer Lösung durch Schwefelwasserstoff vollständig gefällt, abfiltriert, ausgewaschen und bei 95° getrocknet. Den Niederschlag trennt man vom Filter und verascht letzteres im gewogenen Einschliffrohr (Sauerstoffstrom), indem man behutsam die Filterschnitzelchen mit der freien Flamme erhitzt.[2] Nach vollständigem Veraschen wird aller Niederschlag hinzugebracht und in einem mäßigen Sauerstoffstrome anfänglich schwach und schließlich kräftig

[1] Literatur: Z. f. anorg. Chem. **12**, 132 u. 359.

[2] Vgl. die näheren Einzelheiten S. 126.

erhitzt, bis alles Quecksilber übergetrieben ist. Die Vorlagen des Destillationsapparates sind mit verdünnter, etwas bromhaltiger Salpetersäure gefüllt.

Will man das Kupferoxyd im Rohr selbst wägen, so muß man bis zum konstanten Gewicht glühen unter Berücksichtigung der experimentell gewonnenen Erfahrung, daß die letzten Spuren Schwefelsäure etwas hartnäckig davon festgehalten werden. Ein so erhitztes Kupferoxyd gab in Salzsäure gelöst mit Chlorbariumlösung keine Schwefelsäurereaktion mehr. Aber man kann auch, ohne erst auf konstantes Gewicht zu glühen, das restierende, noch Schwefelsäurereste einschließende Oxyd in wenig warmer Salpetersäure oder Salzsäure lösen und diese Flüssigkeit in bekannter Weise mit Natron fällen.

Die Lösungen in den Vorlagen werden in eine Porzellanschale übergespült und bis fast zur Trockne eingedampft, dann mit Salzsäure und viel Wasser wieder vollständig aufgenommen, filtriert (wenn notwendig) und mit Schwefelwasserstoff heiß gefällt. Das Quecksilbersulfid wird wie üblich auf einem Filter gewogen (S. 195). Es hat sich als recht praktisch erwiesen, den Schwefelkohlenstoff (nach erfolgter Extraktion des dem Niederschlage beigemengten Schwefels) seinerseits wieder mit Äther zu verdrängen, um das Filter eher in den Trockenschrank stellen zu können.

Anmerkung. Nach der obigen Grundlage kann das Quecksilber von allen Metallen der Kupfergruppe getrennt werden. In Wirklichkeit ausgeführt wurden derartige Trennungen für das Silber, das Wismut und das Cadmium. Bei dem Blei darf nicht so hoch erhitzt werden, daß das gebildete Bleioxyd angreifend auf das Glasgefäß einwirkt und bei dem Wismut ist die Hitze so zu mäßigen, daß kein Sprühen im Rohr auftritt. Äußerst behutsam hat man die Temperatur bei dem Cadmium zu regulieren, damit sich nicht Spuren des Metalls gleichzeitig aus dem Quecksilber verflüchtigen.

B. Die Trennungen von den Metallen der Arsengruppe.

I. Quecksilber von Zinn [LVIII].*

Man benutzt zur Ausführung dieser Methode denselben Apparat wie bei der Analyse der Sulfide unter analogen Verhältnissen (S. 189). Die betreffenden hierzu ausreichenden drei Vorlagen (zweifach tubulierte Kugel, 1 Péligotröhre und der abschließende Becherglaskolben) werden aber nur mit sehr verdünnter Salpetersäure gefüllt. Der Verlauf der obigen Trennung ist der

folgende: Zunächst wird das vorliegende Salzgemisch in Wasser unter Zusatz starker Säure gelöst, überschüssige Salpetersäure möglichst verdampft, das Ganze in viel Wasser (200—300 ccm) gelöst und dann nach vorherigem Zusatz von 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure heiß (Asbestteller und kleine Flamme) mit Schwefelwasserstoff gefällt, worauf man abfiltriert, mit warmem Wasser wäscht, das Filtrat auf Ausgefälltsein prüft und den Niederschlag bei 90° vollkommen trocknet. Man löst jetzt recht sorgfältig den Niederschlag von dem auseinandergefalteten Filter ab (flaches Meißnerschälchen), zerschneidet das leere Papier in kleine Stückchen und wirft dieselben in das Verbrennungsgefäß und zwar so (nachträgliches Neigen etc.), daß sie nur die dem Gasometer zunächst liegende Hälfte des Apparates ausfüllen. Sodann erhitzt man den gerade aufsteigenden Teil der schiefwinkligen Knieröhre mit einer 10—15 cm hohen Flamme, während man den Flachbrenner allmählich den Filterschnitzeln nach rückwärts zu nähert. Hierbei tritt plötzliche Entflammung und lebhafte Verbrennung ohne Teerüberdestillation ein. Die sich im Hauptrohr seitlich und oben absetzenden kohlenhaltigen Produkte verbrennen durch Flammenfächelung rasch und glatt, bis schließlich nur geringe Häufchen weißer Zinnsäure zurückbleiben. Nun unterbricht man das Erhitzen, läßt erkalten und schüttet die Hauptmenge des beiseite gestellten Niederschlags in das Rohr, schließt von neuem und destilliert alles Quecksilber über, wobei weiße Zinnsäure zurückbleibt, welche man direkt im Apparate wägen kann. Das Quecksilber der Vorlagen wird genau in der S. 128 ausführlich beschriebenen Weise gesammelt. Durch Zusatz von H_2O_2 und etwas Schwefelsäure (S. 129) zu der verdampfenden Vorlagenflüssigkeit erfolgt eine baldige Lösung des noch vorhandenen metallischen Quecksilbers; aber man engt doch besser stark ein zur Entfernung der Salpetersäure, worauf man von neuem mit Wasser reichlich verdünnt und das Quecksilber als Sulfid fällt und wägt.

Die hier beschriebene Trennung von Quecksilber und Zinn geht nicht bloß leicht und bequem, sondern auch sicher und absolut vollständig von statten, was sich von den wenigen für beide Metalle vorhandenen Methoden auf flüssigem Wege keineswegs behaupten läßt.[1] Außerdem ist auch dieses Glühverfahren von

[1] Eine Ausnahme machen aber hiervon die neuerdings aufgefundenen Quecksilbertrennungen mit Hydroxylamin u. Hydrazin: S. 131.

allgemeinster Anwendung auf alle möglichen unorganischen resp. auch organischen Quecksilbergemische.

Anm. 1. Das Glühverfahren hat sich bereits bei zahlreichen Hg-Sn-Trennungen als vollkommen zuverlässig und genau bewährt.

Anm. 2. Versuche, das Quecksilber vom Zinn in oxalsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff zu trennen (Zinn-Antimontrennung von CLARKE und LESSER: Zeitschr. f. an. Chem. Fresen. 27, 218) verliefen bislang resultatlos, da selbst eine zweimalige Fällung des Quecksilbers noch 0·75—1% Zinn enthielt.

II. Quecksilber von Antimon [LIX].*

Die Grundlage der Trennung von Quecksilber und Antimon bildet eine sorgfältige Verbrennung des vom Sulfidniederschlage befreiten Filters durch möglichst starke rauchende Salpetersäure von 1·4—1·5 D., sowie eine vollkommene Verwandlung des Schwefelantimons in Antimonylantimoniat. Hierzu trocknet man zunächst das gesammelte und ausgewaschene Sulfidgemisch[1] vollständig bei 95°, löst danach den Niederschlag sauber vom Filter ab und stellt ihn bedeckt in einem flachen Meißner Porzellanschälchen beiseite. Das leere Filter wird nun in Streifen zerteilt, stäbchenförmig zusammengerollt in den Apparat geworfen, alsdann nach und nach mit soviel rauchender Säure überschüttet, daß etwa der vierte Teil des Hauptrohrs damit angefüllt ist, und endlich durch Hineinhalten in heißes Wasser (tiefe Porzellanschale) und Schütteln völlig aufgelöst,[2] worauf die Verdampfung der überschüssigem Säure in einem trocknen Luft- oder Kohlensäurestrome im Phosphorsäurebade erfolgt und zwar dieses erste Mal nur bei 90—100°. Den meist schwärzlich aussehenden Trockenrückstand nimmt man nochmals mit der gleichen Menge Salpetersäure auf und trocknet wiederum wie vorhin. Nach dem Abspritzen des Rohres mit Wasser u. s. f. bringt man jetzt den mit einem Platinspatel gut zerkleinerten Gesamtniederschlag in den Apparat, verteilt ihn darin und durchtränkt alles mit verdünnter Salpeter-

[1] 0·5 g Brechweinstein und 0·2 g Quecksilberoxyd werden in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, dann mit kochendem Wasser auf ungefähr 300 ccm verdünnt und mit Schwefelwasserstoffgas gefällt.

[2] Ein geschickter Praktikant kann solches auch durch Hin- und Herführen über einer kleinen, leuchtend brennenden Flamme bewirken. Etwaigen Überschäumungen läßt sich durch entsprechende Neigung und Abkühlung des Apparates leicht vorbeugen.

säure, dieselbe gleichzeitig zum Abspülen der an dem Porzellan mechanisch haften gebliebenen Partikelchen benutzend (Spritzflasche). Zur weiteren Oxydation des Sulfidgemenges tröpfelt man hierauf die nötige Menge gewöhnlicher konz. Salpetersäure vorsichtig in Pausen hinzu und trocknet neuerdings im Phosphorsäurebade, um schließlich diesen Rückstand noch zweimal mit stärkster rauchender Salpetersäure zur Vollendung der Oxydation zu behandeln, indem jedesmal am Schluß die Hitze allmählich bis auf 150—180° gesteigert wird, was die Vollständigkeit der Verbrennung ganz besonders fördert. Jetzt kann das Glühen im Sauerstoffstrome erfolgen.

Die für die Aufnahme des Quecksilbers bestimmten Vorlagen sind mit verdünnter Salpetersäure gefüllt.[1] Man glüht zuerst nur mit einer gewöhnlichen mittelhohen Flamme, von vorn nach hinten fortschreitend, und am Schluß erst kräftiger mit der Spaltflamme unter gleichzeitiger Benutzung eines Bunsenbrenners zum Übertreiben der Destillationsprodukte. Bei einer derartigen Oxydation des Niederschlags sublimiert nicht die geringste Spur von Antimon über, was außerdem noch eine Reihe von Sonderbestimmungen bloß mit gefälltem und abfiltriertem Schwefelantimon sicher bewiesen, wobei stets ganz genaue Resultate erzielt wurden.[2] Es empfiehlt sich, den geglühten Apparat recht langsam erkalten zu lassen, worauf das erhaltene SbO_2 sofort zu wägen ist.

Im Interesse jederzeit gesicherter Resultate mögen die folgenden Vorsichtsmaßregeln besonders hervorgehoben sein. Erstens nehme man den Sauerstoffstrom anfänglich nicht zu lebhaft, sondern in einem mehr gemäßigten Tempo, damit feinere Antimonbioxydteilchen nicht mechanisch mit übergerissen werden, und ferner glühe man am Schluß kräftiger zur vollkommenen Austreibung des Quecksilbers. Bei der quantitativen Reinigung der Hauptvorlage (Ausspritzen des Destillierrohres mit heißer verdünnter Salpetersäure u. s. f.) übersehe man nicht minimale Quecksilbermetallteilchen, die ihrer großen Schwere wegen leicht

[1] Bei der Vertreibung der überschüssigen Salpetersäure aus dem Einschliffrohr benutzt man zweckmäßig eine Kugelvorlage in Verbindung mit einem hohen Erlenmeyer und beschickt dieselben nur mit H_2O. Es kann für eine eventuelle Probe auf Quecksilber aufbewahrt werden.

[2] Die zur Verwendung kommende Salpetersäure darf bei der Verdampfung absolut keinen Rückstand hinterlassen, weil sonst die Zahlen ein wenig zu hoch ausfallen.

zurückgehalten werden, und gieße nachträglich in die Verdampfungsschale 10—15 ccm Wasserstoffsuperoxyd. Das letztere äußert einen bemerkenswerten Einfluß auf die Lösung des metallischen Quecksilbers, welche bei einer gewissen Konzentration der Flüssigkeit nunmehr ganz rasch und glatt vor sich geht, was sonst erst am Schluß der Eintrocknung durch die vereinte Wirkung starker Salpetersäure und Schwefelsäure geschieht. Auch kann es vorkommen, daß der Eindampfrückstand bei Zusatz von Wasser basisches Salz abscheidet, das sich erst durch längeres Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wieder völlig auflöst. Hat man von Korkteilchen abzufiltrieren, so darf das ausgewaschene Filter durch Schwefelwasserstoffwasser nicht geschwärzt werden. Das im Apparat direkt gewogene absolut glühbeständige Antimondioxyd erscheint heiß gelblich gefärbt, nach dem Erkalten aber weiß oder etwas grauweiß. Will man es vollständig aus dem Rohr entfernen oder als Sb_2S_3 wägen, so schmilzt man es mit der 8—10fachen Menge Jodschwefel (mit 10—15proz. Jod) in einem trockenen Schwefelwasserstoffstrome zusammen, jagt den überschüssigen Schwefel fort und erhitzt das rückständige Schwefelantimon im Bromstrome (vgl. S. 248 u. 251).

III. Quecksilber von Arsen [LX].*

0·3 g Quecksilberoxyd und 0·2 g Arsentrioxyd werden im Einschliffapparat (nach Extralösung des Arsens in einigen Tropfen Natronlauge) bei Wasserbadwärme durch verdünnte Salpetersäure aufgelöst und hierauf im Phosphorsäurebade bis 120° eingetrocknet (Luftstrom). Dieses Gemisch wird mit einigen Tropfen Wasser aufgenommen, 0·6 g reine Magnesia (chlorfrei) zugesetzt, gut durch Schütteln gemischt und neuerdings im Phosphorsäurebade bei gleicher Temperatur verdampft. Am Ende erhitzt man noch ungefähr eine Stunde bei 180° (langsamer Luftstrom), bis alle Feuchtigkeit entfernt ist. Das Rohr wird nunmehr aus dem Phosphorsäurebade herausgehoben, erkalten gelassen, äußerlich mit H_2O gereinigt, abgetrocknet und mit dem Sauerstoffgasometer nebst Trockenapparat verbunden. Man erhitzt im Anfang sehr schwach mit einer kleinen Flamme, bis die letzte Spur von Feuchtigkeit entfernt ist, später stärker und zuletzt mit voller Flamme, um alles Quecksilber in die Vorlagen, welche verdünnte Salpetersäure und 15 ccm Wasserstoffsuperoxyd enthalten, über-

zutreiben. Nach Beendigung der Destillation und der Abkühlung des Rohres, welches unter allmählichem Kleinschrauben der Flamme geschehen muß, wird der nicht flüchtige Rückstand mit 5 ccm konz. Salpetersäure aufgelöst, in ein Becherglas übergespült, 1 g Zitronensäure zugesetzt und endlich mit überschüssigem konz. Ammoniak ordentlich übersättigt. Der sich bildende Niederschlag von Ammonmagnesiumarseniat ist in bekannter Weise weiter zu behandeln (S. 78), desgleichen die alles Quecksilber enthaltende Vorlagenflüssigkeit.

Anm. Die obige Destillationsmethode bei Gegenwart überschüssiger Magnesia ist ganz allgemein anwendbar zur Trennung des Quecksilbers von allen unter diesen Bedingungen nicht flüchtigen Metallen bezw. deren Oxyde und geeignet, das sehr umständliche Kalk-Magnesitverfahren in einer langen Verbrennungsröhre zu ersetzen.

Fünfter Abschnitt.

Die Hydroxylamin- und Hydrazinmethoden.

Durch die Entdeckung des Hydroxylamins von Lossen und diejenige des Hydrazins von Curtius sind der quantitativen wie auch der qualitativen[1] Analyse zwei Verbindungen geschenkt, deren merkwürdige Eigenschaften die Auffindung einer großen Anzahl neuer Fällungs- und Trennungsmethoden veranlaßten. Abgesehen von meinen aus diesem umfangreichen Gebiete bereits gemachten Mitteilungen ist die größte Zahl der Hydroxylamin- und Hydrazinmethoden erst im Laufe der letzten Jahre von mir und meinen Schülern ausgearbeitet worden und für eine demnächstige Publikation bestimmt, während der Abschluß der Arbeit wohl noch geraume Zeit in Anspruch nehmen dürfte.

Die im Nachstehenden zunächst beschriebenen Quecksilbertrennungen gehören ihrer Einfachheit und Genauigkeit wegen offenbar zu den besten quantitativen Methoden, welche wir besitzen. Es gilt das ganz besonders für die Trennungen des Quecksilbers von der Arsen- und Kupfergruppe, welche nach den früheren Methoden nicht unerhebliche Schwierigkeiten verursachten (siehe auch Z. f. anorg. Chem. **12**, 136). — Einen weiteren Vorteil gewähren außerdem die neuen Methoden dadurch, daß es mit ihrer Hilfe möglich ist, gleichzeitige Schwefelsäurebestimmungen in derselben Substanzmenge, sogar bei Gegenwart von Nitraten, vorzunehmen (s. S. 199).

Bei den Hydroxylaminfällungen wird man sich meistens des salzsauren Salzes bedienen können, bei den Hydrazinmethoden des Sulfats und des Chlorids. Auch das Acetat ist von uns in besonderen Fällen zur Anwendung gekommen, desgl. endlich das freie Hydrazin in wässeriger Lösung. Schließlich besitzen die in Rede stehenden Methoden noch den angenehmen Vorzug, daß sie

[1] Knövenagel u. Ebler: Ber. d. D. chem. G. **35**, 3055.

sich nicht bloß in ammonialkalischer resp. natronalkalischer, sondern auch in saurer Lösung unter den mannigfachsten Versuchsbedingungen bewerkstelligen lassen.

A. Die Trennung des Quecksilbers von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe.

1. Trennung von Quecksilber und Kupfer.

Zur Ausführung dieser Trennungen nimmt man zweckmäßig Quecksilberchlorid und Kupfersulfat. 0·2—0·4 g von jedem Salz werden in 50 ccm Wasser gelöst unter nachträglicher Zugabe von 1 g Weinsäure. Nachdem letztere gelöst ist, fügt man 25 ccm konzentriertes Ammoniak und 20 ccm einer 10-prozentigen Hydroxylaminchlorhydratlösung hinzu. Die Flüssigkeit ändert zunächst ihre Farbe, indem die ursprünglich grüne Lösung farblos wird. Dann stellt man die Mischung bedeckt auf einen Asbestteller und erwärmt unter häufigem Umrühren 15 Minuten lang über freier Flamme. Hierbei wird das Quecksilber metallisch abgeschieden. Man läßt jetzt die Flüssigkeit erkalten und einige Stunden absetzen, damit die fein verteilten Quecksilberkügelchen sich zusammenlagern können und sich nachher leichter abfiltrieren lassen. Nunmehr sammelt man den Niederschlag von metallischem Quecksilber auf einem quantitativen Filter,[1] wäscht es mit warmem Wasser aus und gibt das Filter nebst Niederschlag in eine kleine Porzellanschale. Man übergießt alsdann mit stärkster rauchender Salpetersäure (D. 1·5) und dampft die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne. Das Eindampfen mit der Salpetersäure wird zum Zweck möglichster Zerstörung der organischen Substanz zwei- bis mehrmals wiederholt und schließlich der Rückstand mit einigen Kubikzentimeter konz. Salzsäure aufgenommen. War alle organische Substanz ordentlich zerstört, so löst sich auch die rückständige Salzmasse leicht und völlig auf. Löst sie sich noch nicht klar, so gibt man alsdann etwas chlorsaures Kalium hinzu, welches das Auflösen sehr beschleunigt.

[1] Bei vorschriftsmäßiger Fällung und gutem Filter läuft der Quecksilberniederschlag niemals trübe durch. Bei mangelhafter Qualität des Fließpapieres bediene man sich eines kleinen Doppelfilters resp. eines einfachen Filters mit unterlegter Spitze.

Besser ist es aber immerhin, die Salpetersäurebehandlung fortzusetzen. Diese Lösung wird in ein geräumiges Becherglas filtriert, mit Wasser auf 250—300 ccm verdünnt und angesäuert bei 70—80° mit Schwefelwasserstoffgas bis zum schnellen Absetzen des Niederschlags behandelt, um schließlich das erhaltene Sulfid in bekannter Art zu bestimmen (S. 40).

Die alles Kupfer enthaltende Lösung erwärmt man auf dem Wasserbade, um das überschüssige Ammoniak zu verjagen, setzt darauf etwas Bromwasser hinzu und säuert mit Salzsäure an. Alsdann fällt man das Kupfer am besten als Rhodanür nach S. 34 oder 42.

2. Trennung von Quecksilber und Wismut.

Die zur Trennung benutzten Mischungen von Sublimat und Wismutoxyd werden in 3 ccm Salzsäure, 1 g Weinsäure und 100 ccm Wasser gelöst. Zu dieser Lösung fügt man 25 ccm konz. Ammoniak und 20 ccm 10 proz. salzsaure Hydroxylaminlösung. Die Mischung wird wiederum im bedeckten Becherglase 15 Minuten über freier Flamme unter häufigem Umrühren erwärmt. Man läßt erkalten, 3—6 Stunden absitzen, filtriert das metallisch abgeschiedene Quecksilber ab und behandelt es wie oben beschrieben.

Die abfiltrierte Wismutlösung wird nach Verjagung des überschüssigen Ammoniaks oder auch direkt mit Salzsäure angesäuert, wobei leicht Spuren von basischem Wismutsalz ausfallen, die sich jedoch bei weiterem Zusatz der Salzsäure wieder lösen. Alsdann fällt man heiß mit Schwefelwasserstoffgas, filtriert sofort ab und wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser. Jetzt spült man die Hauptmenge des Niederschlags in ein Becherglas, befreit das Filter von den anhaftenden Resten mit verdünntem, warmem Königswasser und kocht am Ende allen Niederschlag von Wismutsulfid unter besonderem Zusatz von Bromwasser und Wasserstoffsuperoxyd, was von überaus günstigem Einfluß auf die glatte Lösung des Wismuts ist. Nach dem Abfiltrieren des zurückgebliebenen Schwefels, Auswaschen des Filters mit heißer Salzsäure (1 : 4) und schließlich kochendem Wasser, fällt man das Wismut als Hyperoxydhydrat und wägt im Porzellantiegel, bei sorgfältiger Ausführung der Veraschung des Filters vorteilhaft im Platintiegel (S. 245).

3. Trennung von Quecksilber und Blei.

Die betreffenden Metallsalze werden in 50 ccm Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gelöst und danach mit 2 g Weinsäure versetzt. Wenn die Weinsäure gelöst ist, fügt man 20 ccm konz. Ammoniak und 20 ccm 10 proz. Hydroxylaminchlorhydratlösung hinzu, worauf die Fällung und Bestimmung des Quecksilbers wie früher erfolgt.

Die ammoniakalisch weinsaure Bleilösung wird mit Salzsäure schwach angesäuert und das Blei mit Schwefelwasserstoff daraus abgeschieden. Den Niederschlag behandelt man behufs Wiederlösung in bekannter Weise weiter und bewerkstelligt die endgültige Fällung des Bleies entweder als Hyperoxydhydrat oder als Sulfat (S. 103).

4. Trennung von Quecksilber und Cadmium.

Die angewandten Salze werden in 50 ccm Wasser unter Hinzufügung von 2 ccm verdünnter Salzsäure gelöst und bei Gegenwart von 1 g Weinsäure mit 25 ccm konz. Ammoniak und 20 ccm einer 10 proz. Hydroxylaminchlorhydratlösung in der Wärme gefällt u. s. f.

Das Filtrat, welches das Cadmium enthält, wird zunächst erhitzt, um das Ammoniak möglichst zu verjagen, darauf mit Salzsäure schwach angesäuert und in der Hitze mit Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt. Nach Wiederaufnahme des gesammelten, rein gelben Cadmiumsulfides in kochendem, verdünntem Königswasser erfolgt dessen Abscheidung als Karbonat (S. 86).

5. Trennung von Quecksilber und Arsen.

Damit die in dem vorliegenden Gemenge etwa vorhandene arsenige Säure sich leichter auflöst, wird es fein zerrieben angewandt, in einem Becherglase mit 5 ccm konz. Salpetersäure und 25 ccm Wasser übergossen und über freie Flamme auf einem Asbestteller langsam erhitzt. Nach vollendeter Operation fügt man 50 ccm Wasser nebst 2 g Weinsäure hinzu und fällt endlich das Quecksilber mit 30 ccm konz. Ammoniak und 20 ccm einer 10 proz. salzsauren Hydroxylaminlösung. Beträgt das Filtrat-

volumen nicht über 150 ccm, so kann man jetzt direkt in der ammoniakalisch weinsauren Arsenlösung die Fällung des Arsens durch Magnesiumchlorid vornehmen. Andernfalls hat man zunächst mit Salpetersäure anzusäuern, entsprechend zu konzentrieren etc. (S. 79).

6. Trennung von Quecksilber und Antimon.

Quecksilberchlorid und metallisches Antimon werden in einem Becherglase unter Bedeckung durch 5 ccm Königswasser gelöst. Dann gibt man 2 g Weinsäure und 50 ccm Wasser hinzu, schließlich 30 ccm konz. Ammoniak und 20 ccm 10 proz. salzsaure Hydroxylaminlösung u. s. f. Das Filtrat von der Quecksilberfällung wird mit Salzsäure angesäuert und heiß mit Schwefelwasserstoffgas gefällt. Die endgültige Wägung des Antimons erfolgt entweder als SbO_2 oder Sb_2S_3.

7. Trennung von Quecksilber und Zinn.

Man löst Sublimat und Pinksalz in 5 ccm konz. Salzsäure und 25 ccm Wasser unter gelindem Erwärmen und Bedeckung des gewählten Becherglases. Abdampfungen sind der großen Flüchtigkeit der Zinnchloride halber unstatthaft. Alsdann fügt man 3 g Weinsäure, 30 ccm Ammoniak und 20 ccm einer 10 proz. salzsauren Hydroxylaminlösung hinzu, worauf die Isolierung des Quecksilbers genau wie vordem erfolgt.

Die filtrierte ammoniakalische weinsaure Zinnlösung wird alsdann mit Salzsäure angesäuert und mit Ammoniak wieder ammoniakalisch gemacht, wobei ein Teil des Zinns als Zinnhydroxyd ausfällt. Man fügt nun reines Schwefelammonium hinzu, wodurch der Niederschlag wieder in Lösung geht und fällt hieraus das Zinn durch Ansäuern mit Salzsäure als bräunlich gefärbtes Schwefelzinn. Die weitere Verarbeitung dieses Niederschlages (s. S. 268).

8. Trennung von Quecksilber und Molybdän.

In einer Porzellanschale werden ca. 0·3 g Quecksilberchlorid und molybdänsaures Ammonium mit 40—50 ccm Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gelöst. Der Lösung fügt man 3—4 g

Weinsäure oder Zitronensäure hinzu, erwärmt auf 70° und fällt das Quecksilber durch 3 g Hydroxylamin in 30—40 ccm Ammoniaklösung. Die Filtration des Niederschlags geschieht nach zweistündigem Stehenlassen der Fällung.

Das alles Molybdän enthaltende Filtrat wird mit 60 ccm Schwefelammonium gemischt, auf offener Flamme erhitzt und durch reichlichen Zusatz von starker Salzsäure Molybdäntrisulfid gefällt. Der Niederschlag ist $^1/_2$ Stunde im Kochen zu erhalten, worauf man ihn sammelt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, auswäscht, trocknet und ganz gelinde im Sauerstoffstrome glüht. Jedes stärkere Glühen über der Flamme ist zu vermeiden, da hierbei durch Schmelzen und Sublimation des gebildeten Trioxydes Verluste eintreten. Auch sorge man dafür, das Filter, möglichst von Niederschlag befreit, für sich zu veraschen, am besten im Nickelluftbade nach S. 245.

9. Trennung von Quecksilber und Wolfram.

Zur Verwendung gelangen zweckmäßig Quecksilberchlorid und Wolframsäureanhydrid, WoO_3, oder wolframsaures Natrium, $Na_2WoO_4 \cdot 2H_2O$.

In dem gegebenen Salzgemenge wird mit 40—50 ccm Wasser und einigen Tropfen Salzsäure das Quecksilberchlorid gelöst, und wenn wolframsaures Natrium vorliegt, dieses ebenfalls vollkommen. Bei Benutzung des Anhydrids geht letzteres aber nicht mit in Lösung, weshalb man jetzt überschüssiges Ammoniak, welches einige Tropfen Natronlauge enthält, nachträglich zufügen muß, worauf durch 5 g Weinsäure oder Zitronensäure das hierbei ausgefällte Quecksilberpräzipitat wieder in Lösung zu bringen ist. Das Quecksilber wird nun mit 3—5 g Hydroxylamin (stark ammoniakalische Lösung) in der Wärme gefällt und als Schwefelquecksilber bestimmt.

Die Bestimmung des Wolframs siehe S. 163.

B. Die Trennungen des Quecksilbers von der Schwefelammoniumgruppe.

10. Trennung von Quecksilber und Aluminium.

0·25—0·4 g Quecksilberchlorid und 0·3 g Ammonalaun werden in 50 ccm Wasser, dem etwa 1 ccm konz. Salzsäure zugesetzt ist, gelöst. Zu der Lösung fügt man 3 g reine Oxalsäure in Substanz hinzu und erwärmt jetzt die Flüssigkeit auf 70—80°. Währenddem bereitet man eine Lösung von 4 g salzsaurem Hydroxylamin in 40 ccm Ammoniak und läßt dieselbe unter Umrühren in die heiße Metallsalzlösung fließen. Das so vollständig ausgefällte Quecksilber wird nach 1—2stündigem Absitzenlassen filtriert und wie sonst weiter verarbeitet.

Bei Benutzung absolut reiner Salze und Reagentien kann man das alles Aluminium enthaltende Filtrat direkt konzentrieren, weiterhin in einem geräumigen Porzellantiegel zur Trockne bringen, den Rückstand zunächst im Luftbade allmählich höher erhitzen, später glühen (zum Schluß vor dem Gebläse) und die so erhaltene reine Tonerde direkt zur Wägung bringen.

Andernfalls wird nach der Zerstörung der Oxalsäure durch gelindes Glühen, resp. Abrauchen mit konz. Schwefelsäure der verbleibende Rückstand neuerdings in Wasser und Salzsäure aufgenommen und aus dieser Lösung die Tonerde in bekannter Weise durch Ammoniak gefällt (S. 313).

11. Trennung von Quecksilber und Chrom.

Etwa 0·3 g Quecksilberchlorid und 0·3 g saures chromsaures Kalium werden in einer tiefen Porzellanschale mit 40—50 ccm Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure gelöst, die Lösung auf 70—80° erwärmt, 3 g Oxalsäure in Substanz zugegeben und das Quecksilber heiß durch 5 g Hydroxylamin, welches in 40 ccm Ammoniak gelöst war, gefällt. Hierbei färbt sich die ursprünglich hellgelbe Chromlösung dunkelrot. Nach 40—50 Minuten wird das Quecksilber gesammelt, wie bekannt weiter behandelt und als Schwefelquecksilber bestimmt.

Das chromhaltige Filtrat wird in einem gewogenen geräumigen Tiegel zur Trockne verdampft und alles restierende Ammoniumsalz durch vorsichtiges Erwärmen und gelindes Glühen

beseitigt. Den Rückstand laugt man mit warmer, verdünnter Salzsäure aus und filtriert von unlöslichem Chromoxyd ab, worauf mit kochendem Wasser ausgewaschen und das noch im Filtrat vorhandene Chrom nach S. 29 gefällt wird. Dieses gefällte Chromhydroxyd wird auf dasselbe Filter gebracht, welches die Hauptmenge des beim obigen Behandeln mit verdünnter Salzsäure verbliebenen Chromoxydes enthielt, gut ausgewaschen, getrocknet und in demselben Tiegel, welcher zum Eintrocknen des ursprünglichen Filtrates benutzt worden war, bis zur Gewichtskonstanz an der Luft geglüht.

Obige Trennung kann auch bei Gegenwart von Weinsäure oder Zitronensäure (4—5 g für 0·5 g angew. Subst.) ausgeführt werden, allein die Wiederentfernung resp. Zerstörung dieser Säuren ist viel umständlicher, als bei der leicht zersetzlichen Oxalsäure.

12. Trennung von Quecksilber und Eisen.

Dieselbe erfolgt auf Grundlage der Trennungen von 10 u. 11.

13. Trennung von Quecksilber und Mangan.

In einer Porzellanschale werden etwa 0·4 g Manganchlorür, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, etwa 0·3 g Quecksilberchlorid und 4 g Oxalsäure mit 50 ccm Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gelöst. Der Lösung kann man überschüssiges Ammoniak zusetzen, wodurch eine Dunkelfärbung der Flüssigkeit entsteht, und nun fällen; oder man reduziert durch einen direkten überschüssigen Zusatz der ammoniakalischen Hydroxylaminlösung zu der noch sauren Flüssigkeit. Hierbei verändert sich auch die durch Ammoniak entstandene dunkle Farbe der Lösung, so daß sie wieder hell und durchsichtig erscheint.

Das wasserklare Filtrat, worin alles Mangan gelöst ist, wird in einem geräumigen Becherglase mit einem sehr großen Überschuß von Ammoniak, etwa das gleiche Volumen des Filtrats, und mit 60—70 ccm 3proz. Wasserstoffsuperoxyd gemischt und auf der Asbestplatte erwärmt. In der Kälte zeigt sich keine Reaktion, auch in der Wärme nicht sogleich. Nur selten fällt durch den Zusatz des Wasserstoffsuperoxyds zu dem erwärmten ammoniakalischen Filtrate das Mangan sofort aus, doch Regel ist dieses nicht. Durchschnittlich tritt eine sogenannte Zeitreaktion

ein. Die Mischung bleibt dann zunächst klar, unter leichter Gasentwickelung. Nachdem im gegebenen Falle 10—15 Minuten erwärmt worden ist, tritt eine stürmische Reaktion ein unter sehr starker Gasentwickelung und alles Mangan scheidet sich plötzlich als flockiger Niederschlag von Manganhyperoxydhydrat ab. Wegen der starken Gasentwickelung nehme man ein hinreichend großes Becherglas, um Verluste zu vermeiden. Während des Erwärmens wird das sich verflüchtigende Ammoniak und das zerstörte Wasserstoffsuperoxyd beständig durch neues Reagens ersetzt. Hat man hinreichend Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd zugegeben, so setzt sich der Niederschlag durch Kochen sehr gut zu Boden. Sind jedoch diese beiden Reagentien nicht genügend vorhanden, oder man unterläßt den Ersatz des Verlustes, so löst sich ein Teil des Niederschlags in der Flüssigkeit mit dunkelbrauner Farbe wieder auf. Man muß dann von neuem Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd unter beständigem Erwärmen zusetzen, bis alles Mangan gefällt und die überstehende Flüssigkeit farblos ist. Der Niederschlag wird sofort gesammelt, zuerst mit heißem, ammoniakalischem Wasser, dann nur mit heißem Wasser ausgewaschen, getrocknet, im Porzellantiegel geglüht und als Manganoxydoxydul gewogen.

Die zweite Art der Manganbestimmung im Quecksilberfiltrat durch Zerstörung der vorhandenen Oxalsäure in der Glühhitze erfolgt wie bei der Trennung des Quecksilbers von Aluminium und Eisen. Die salzsaure Lösung des Glührückstandes wird am besten durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd gefällt.

Ein ganz analoges Verhalten zeigt das Mangan auch in einer ammoniakalischen Zitronensäure- resp. Weinsäurelösung. Bedingung ist jedoch ein sehr großer Überschuß von Ammoniak und ein reichlicher Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd. Verfährt man aber in dieser Weise, so fällt das Mangan ebenfalls quantitativ aus.

14. Trennung von Quecksilber und Kobalt.

Etwa 0·4 g Quecksilberchlorid und 0·4 g Kobaltammoniumsulfat werden zusammen mit 5 g Weinsäure durch 50 ccm Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt waren, in Lösung gebracht. Die Lösung wird erwärmt, das Quecksilber mit 4 g Hydroxylamin und 40 ccm Ammoniak gefällt, nach $^1/_2$ Stunde gesammelt und als Schwefelquecksilber bestimmt. Läßt man länger als die an-

gegebene Zeit absetzen, so können Kobaltspuren mitgerissen werden. Man muß also unter Umständen die Fällung doppelt vornehmen.

In dem dunkelbraunen Kobaltfiltrate wird das Kobalt in der Wärme durch 20—30 ccm Schwefelammonium gefällt und der erhaltene Niederschlag von schwarzem Kobaltsulfid wie üblich weiter verarbeitet (vgl. S. 94).

15. Trennung von Quecksilber und Nickel.

Diese Trennung verläuft in ihren Einzelheiten genau so, wie die Trennung von Quecksilber und Kobalt. Etwa 0·4 g Quecksilberchlorid und 0·4 g Nickelammoniumsulfat werden mit 5 g Weinsäure oder Zitronensäure in 40 ccm Wasser und 1 ccm Salzsäure gelöst. Aus der Lösung wird das Quecksilber durch 4 g Hydroxylamin und 40 ccm Ammoniak in der Wärme gefällt, nach einer Stunde das Quecksilber gesammelt etc.

Das dunkelblaue, alles Nickel enthaltende Filtrat wird durch Zusatz von 20—30 ccm Schwefelammonium und genügend langes Digerieren vollständig gefällt, der abfiltrierte Niederschlag in Königswasser gelöst, der Rückstand nach dem Eindampfen mit Salzsäure aufgenommen, im Filtrate das Nickel durch chemisch reines, jedesmal frisch gelöstes Natron gefällt und als metallisches Nickel bestimmt (vgl. S. 44).

16. Trennung von Quecksilber und Uran.

Etwa gleiche Mengen von Sublimat und Urannitrat werden in 50 ccm Wasser und etwas Salzsäure gelöst und 3 g Oxalsäure in Substanz zugegeben. Das Quecksilber wird sodann durch ammoniakalisches Hydroxylamin warm gefällt, die Flüssigkeit bedeckt auf dem Wasserbade stehen gelassen und nach $^1/_2$ Stunde filtriert.

Das Filtrat, welches alles Uran enthält, dampft man in einem gewogenen Tiegel ein, entfernt die Ammoniumsalze durch gelindes Erwärmen, glüht den Rückstand längere Zeit vor dem Gebläse an der Luft, wägt zunächst als Uranoxydoxydul und reduziert am Ende im Wasserstoffstrome zu Oxydul.

Enthält der Uranoxydglührückstand noch andere nicht flüchtige Verbindungen eingeschlossen, so hat man ihn erst in Salzsäure zu lösen und danach mit Ammon zu fällen.

Anmerkung. Abgesehen von Ammoniak und den gewöhnlichen Ammonsalzen sind bei den vorstehenden Metalltrennungen als Lösungsmittel nur Oxalsäure, Weinsäure und Zitronensäure in Anwendung gekommen. Versuche mit anderen verwandten Verbindungen stehen noch aus, versprechen aber die gleichen Erfolge.

Mit größter Leichtigkeit kann ferner das Quecksilber von den alkalischen Erden und den Alkalien getrennt werden. Zur Ausführung der letzteren Trennungen läßt man zweckmäßig die Lösung von Sublimat und Kaliumchlorid in 50 ccm wässeriger Lösung, angesäuert durch 10 Tropfen konz. Salzsäure, in ein Gemisch von 25 ccm Wasser, 25 konz. Ammoniak und 4 g Hydroxylaminchlorid fließen u. s. f.; ebenso verfährt man bei den Trennungen von Barium, Strontium, Calcium und Magnesium. Selbstverständlich ist bei den drei ersten die gleichzeitige Gegenwart von Schwefelsäure ausgeschlossen und außerdem noch zu berücksichtigen, daß beim Zufügen der Lösungen der Kohlensäuregehalt des Ammoniaks und der Luft in Frage kommt. Sind dem ausgeschiedenen metallischen Quecksilber Erdalkalikarbonate beigemengt, so muß vor dem Abfiltrieren des Niederschlages die Flüssigkeit schwach mit sehr verdünnter Essigsäure angesäuert werden (womöglich unter vorausgegangenem Verjagen des überschüssigen Ammoniaks).

Im Anschluß an die zuerst publizierten Hydroxylaminmethoden sind später die entsprechenden Hydrazinmethoden von einer Reihe meiner Schüler ausgearbeitet worden. Die Art ihrer Ausführung schließt sich eng an die der Hydroxylaminmethoden mit Ausnahme geringfügiger in der Natur der Sache liegender, leicht auffindbarer Modifikationen. Es gehören hierher als am einfachsten ausführbar die Trennungen des Quecksilbers von Kalium, Natrium, Lithium, Magnesium, Barium, Strontium und Calcium; desgl. diejenigen von Arsen, Antimon, Zinn, Kupfer, Blei, Wismut, Cadmium, Eisen, Aluminium, Chrom, Mangan, Molybdän, Wolfram und Thallium. Sie sind ebenso leicht zu bewerkstelligen wie absolut genau.

In Gegenwart von Ammonoxalat und freier Oxalsäure kann auch durch Hydrazinsulfat das Quecksilber als Chlorür quantitativ ausgefällt werden. Es sind auf dieser Grundlage, also in saurer Lösung bereits einige Quecksilbertrennungen und zwar diejenigen von Eisen und Kupfer vollkommen gelungen. Das Nähere über den Gegenstand gelangt demnächst zur Publikation.

Nachwort. Um analytischen Fehlgriffen vorzubeugen, möchte ich auch am Schluß dieses Kapitels von Neuem darauf hinweisen,

daß viele spezielle Mengenangaben an Zusätzen u. s. f. nicht als absolute, sondern als relative aufzufassen sind. Im Mittel wurde dabei auf Substanzmengen von je 0·2—0·25 g Rücksicht genommen. In den meisten Fällen ist wohl dem quantitativen Analytiker die annähernde Zusammensetzung der vorliegenden Substanz bekannt, verfügt er aber noch nicht über eine derartige leitende Arbeitsregel, so muß ihm zuvor eine genaue, für ein erfolgreiches Trennen gar nicht zu entbehrende qualitative Analyse die wesentlichen Aufschlüsse geben. Er wird dann nicht nötig haben, bei Milligrammen von vorhandenem Quecksilber etc. 2 g Weinsäure, 10 ccm Hydrazinlösung etc. zur Fällung zu benutzen.

C. Fällung des Selens und des Tellurs durch Hydroxylamin bezw. Hydrazin.

Dieselbe erfolgt in ammoniakalischer Lösung durch genügend langes Kochen mit einen Überschuß des betreffenden Reduktionsmittels (5—25 g je nach den vorliegenden Mengen an Selen oder Tellur). Schon seit fünf Jahren benutzen wir hierzu die verschiedensten Salze des Hydrazins wie das Sulfat, das Chlorid etc. und auch das freie Hydrazin. Die Wirkung aller dieser Verbindungen ist übrigens hierbei die gleiche, nur darf der erhaltene Niederschlag nicht auf einem Papierfilter gesammelt und gewogen, sondern muß im Asbestrohr abfiltriert werden (siehe das Nähere weiter unten S. 145). Das Tellur filtriert man zweckmäßig erst nach dem Erkalten der Flüssigkeit ab, da in den heißen Salzlösungen mitunter Spuren davon gelöst bleiben. Auch können bei der Eindampfung des Filtrats noch Niederschlagspartikelchen auftreten, wenn feinste Teilchen von Tellur mit durch das Filter gegangen waren. Es ereignet sich dies bei der Verwendung von Hydrazinchlorid genau ebenso wie bei derjenigen des Sulfats und es liegt also in der Verwendung des einen oder anderen Salzes nicht der geringste Unterschied. Erforderlichenfalls hat man das Filtrat noch einmal durch das erste Filter zu geben oder man sammelt einen solchen Rest für sich.

Die quantitativen Bestimmungen des Selens und Tellurs mit Hydroxylamin- oder Hydrazinsalzen sind absolut genau und leicht auszuführen. V. Lenke und Julius Meyer haben daher meine Methode zu einer erneuten Atomgewichtsbestimmung des Selens benutzt.[1]

[1] Chemiker-Zeitung, Jahrg. 1898, S. 226 u. Z. f. anorg. Ch. XXI, 391.

Bezüglich der Fällung des Selens und Tellurs in saurer Lösung möge hier noch das Folgende zur Ergänzung gesagt sein. Das Selen wird in schwach saurer Lösung mit schwefelsaurem Hydrazin sehr leicht gefällt, anfangs von roter Farbe, beim Kochen jedoch in Schwarz übergehend. Hydrazinsalze wirken ersichtlich energischer reduzierend auf selenige Säure als Hydroxylamin.

Das Tellur wird in schwach salzsaurer Lösung mit schwefelsaurem Hydrazin mehr oder weniger vollständig gefällt, dagegen nicht in salpetersaurer, worin sich aber das Selen ausscheidet, welcher Unterschied sich zu einer Trennung der beiden Metalle eignet. In ammoniakalischer Lösung wird dagegen das Tellur mit schwefelsaurem Hydrazin quantitativ abgeschieden. Es ist auch hier gut, vor dem Ammoniakalischmachen bereits etwas von dem Fällungsmittel zuzugeben, sowie anhaltend zu kochen (s. oben).

Die Bestimmung des Selens in Seleniten oder Selenaten geschieht meist in mit Salzsäure angesäuerten Lösungen. So löst man beispielsweise Bariumselenit zu diesem Zweck in der eben erforderlichen Menge Salzsäure, verdünnt im geräumigen Erlenmeyerkolben auf wenigstens 100 ccm, versetzt die heiße Flüssigkeit mit einem Überschuß von Hydroxylamin- oder Hydrazinchlorid und kocht mit Steigrohr bis zur vollendeten Ausfällung. In organischen Selenverbindungen bestimmt man das Selen durch Zersetzung derselben mit starker Salpetersäure im Einschlußrohr. Vor dem späteren Verjagen der überschüssigen Salpetersäure vergesse man nicht 1—2 g Kaliumnitrat hinzuzufügen, um Verflüchtigungen an Selen zu vermeiden.

I. Trennung des Selens und Tellurs von Säuren.

1. Trennung von Selensäure und Schwefelsäure.

Etwa 0·4 g Selen werden zusammen mit 0·5—0·6 g Kaliumsulfat in einer Porzellanschale mit verdünnter Salpetersäure angefeuchtet und alsdann auf dem Wasserbade mehrmals mit konz. Salpetersäure oxydiert und zur Trockne eingedampft. Der mit heißem Wasser aufgenommene Rückstand wird in einen Erlenmeyer filtriert, eine Lösung von 20 g salzsaurem Hydroxylamin hinzugefügt und auf den Kolben ein Steigrohr aufgesetzt, welches in eine mit ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung gefüllte

Vorlage endet. Diese Vorrichtung dient bloß dazu, eine etwaige Verflüchtigung des Selens, wie auch eine mögliche Reduktion von Schwefelsäure zu erkennen. Indessen wird man sie nur in den seltensten Fällen beobachten.

Durch anhaltendes Kochen scheidet sich das Selen vollkommen aus. Es wird auf einem gewogenen Asbeströhrchen abfiltriert, im Trockenschranke entwässert (S. 146) und gewogen.

Das Filtrat wird unter Zusatz von 5 ccm konz. Salpetersäure stark aufgekocht und eine kochende Chlorbariumlösung solange tropfenweise hinzugefügt, bis eben kein Bariumsulfat mehr ausfällt u. s. f.

2. Trennung von Selensäure und Phosphorsäure.

Ganz analog der Trennung von Selensäure und Schwefelsäure wird diejenige von Selensäure und Phosphorsäure vorgenommen und letztere in dem Selenfiltrate als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt.

3. Trennung von Tellursäure und Schwefelsäure.

Die Trennung kann nicht in salzsaurer Lösung bewerkstelligt werden, man verfährt dabei zweckmäßig wie folgt:

Metallisches Tellur und Kaliumsulfat werden in einer Porzellanschale mit rauchender Salpetersäure unter Zusatz von 1 g Kochsalz eingetrocknet, die Salzrückstände noch zweimal unter Zusatz von gesättigtem, frischem Bromwasser weiter oxydiert und am Ende solange verdampft, bis alles Brom verjagt ist und eine farblose Lösung zurückbleibt. Diese wird filtriert und mit 20 g salzsaurem Hydroxylamin versetzt. Erst nach dem Zusatz von überschüssigem Ammoniak und andauerndem Kochen ($^3/_4$—1 Stunde) tritt die völlige Fällung und Reduktion des Tellurs ein.

4. Trennung von Tellursäure und Phosphorsäure.

Hier werden Tellur und primäres Kaliumphosphat angewendet und die Trennungen in analoger Weise wie bei 3. ausgeführt. Die Fällung der Phosphorsäure geschieht wie in 2.

Zu bemerken ist noch, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen Selen und Tellur als Gemische von seleniger Säure und Selensäure, resp. telluriger Säure und Tellursäure in den

Lösungen anzunehmen sind. Bei gegebenen beliebigen Lösungen der obigen Gemenge wird man sich auf Grund der herangezogenen Beispiele leicht zu helfen wissen.

Die Untersuchungen über Trennungen der Selensäuren und Tellursäuren von weiteren anorganischen Säuren, wie Vanadinsäure, Wolframsäure u. s. w., desgleichen von wichtigen organischen Säuren werden noch im Interesse späterer Publikationen fortgesetzt.

5. Trennung von Selen und Tellur.

Nach zahlreichen Einzelfällungen des Selens und Tellurs in neutraler, salzsaurer oder ammoniakalischer Lösung gelang es schließlich, eine genaue quantitative Trennung beider Elemente in stark salzsaurer Lösung vermittelst Hydroxylamins zu erreichen. Es wird hierzu eine genau abgewogene Menge Tellur in Salpetersäure gelöst und eingedampft, der Rückstand in Salzsäure aufgenommen, von Verunreinigungen abfiltriert und zum Filtrat eine abgewogene Menge reiner seleniger Säure gegeben. Die vereinigte Säurelösung kommt behufs Ausfällung in einen Erlenmeyerkolben. Zu beachten ist, daß die Lösung sowohl stark salzsauer als auch ziemlich konzentriert sein muß. Ist letzteres nicht der Fall, so kann auch etwas tellurige Säure mit dem Selen ausfallen. Das ganze Flüssigkeitsvolumen betrage nicht mehr als 70—100 ccm. Damit die Lösung gleichmäßig konzentriert bleibt, wird sie zur Fällung des Selens kochend heiß mit festem salzsaurem Hydroxylamin (8—10 g) versetzt und längere Zeit (etwa 1 Stunde) am Rückflußkühler erhitzt. Das Kochen geschieht solange, bis sich das reduzierte Selen als schwarze Masse zu Boden des Gefäßes gesetzt hat und die überstehende, schön gelb gefärbte Flüssigkeit vollständig klar erscheint. Jetzt kann im Glaswolle-Asbestrohr[1] abfiltriert werden. Der Niederschlag ist zur Entfernung aller tellurigen Säure gut auszuwaschen. Derselbe kann im Thermostaten bei 100—110° getrocknet und dann zu Wägung gebracht werden. Das Filtrat ist sehr schön gelb gefärbt und wird beim Auswaschen des Selenniederschlags bald heller gefärbt, bis es bei

[1] Man verwendet nur soviel präparierten (mit Salzsäure ausgekochten etc.) Asbest, als eben nötig ist, da die meisten Sorten immer wieder von Neuem kleinste Mengen von Magnesia und Kalk an heiße Salzsäure abgeben. Auch scheinen viele Asbestsorten durch das Ausglühen etwas aufgeschlossen zu werden. Diesen schwierig zu vermeidenden Übelständen war es allein zuzuschreiben, daß die ersten Wägungen des metallisch abgeschiedenen Selens

genügender Verdünnung vollständig farblos erscheint. Dasselbe wird jetzt eingeengt und der größte Teil der Säure verjagt, jedoch muß soviel Salzsäure vorhanden sein, als zur Lösung der tellurigen Säure erforderlich ist. Beim Eindampfen darf sich die Lösung nicht etwa bräunen oder gar einen schwarzen Niederschlag bilden. Dies ließe auf eine unvollständige Ausfällung des Selens schließen. Bei richtig durchgeführter Behandlung bleibt die Lösung der tellurigen Säure vollständig klar und färbt sich wieder, je länger man eindampft, sehr schön bernsteingelb. Diese Lösung, welche noch überschüssiges Hydroxylamin enthält, wird zunächst unter erneutem Zusatz von 1—2 g Hydroxylaminchlorhydrat im Erlenmeyerkolben erwärmt, hierauf vorsichtig mit konzentriertem Ammoniak stark ammoniakalisch gemacht und nun erst der Rest des Hydroxylamins (6—8 g) hinzugefügt. Es darf nicht versäumt werden, wiederholt konzentriertes Ammoniak hinzuzugießen, weil sonst eine vollständige Reduktion der ausgefallenen tellurigen Säure zu Tellur nicht zu erzielen ist. Die Flüssigkeit wird wiederum im Erlenmeyer am senkrechten Kühler andauernd im Kochen erhalten. Bald scheidet sich das Tellur sehr schön flockig schwarz ab. Der Niederschlag läßt sich ebenfalls leicht abfiltrieren und wird wegen seiner voluminösen Beschaffenheit am besten in einem Kohlensäurestrome unter Benutzung eines mit Seitentuben versehenen Luftschrankes getrocknet, in welchem sich ein weites Glasrohr zur Aufnahme des Asbestrohres befindet. Das Filtrat ist farblos und erweist sich gegen die empfindlichsten Tellurreaktionen als vollkommen tellurfrei.

Im Nachstehenden sei noch kurz auf den Verlauf der einzelnen Reaktionen bei der Trennung hingewiesen. Die Auflösung von Selen in Salpetersäure dürfte nach folgender Gleichung stattfinden:

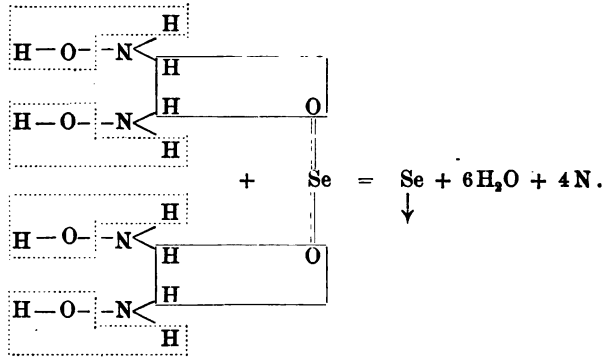
$$4HNO_3 + 3Se + H_2O = 3H_2SeO_3 + 4NO.$$

---

und Tellurs in Goochschen Tiegeln, besonders in den mit Einlagen versehenen, welche relativ sehr viel Asbest als Bettung verlangen, stets zu niedrige Resultate (3—6%) ergaben. Am zweckmäßigsten erwies es sich uns, das mit präpariertem Asbest vorzüglichster Qualität gefüllte Röhrchen noch einmal für sich mit heißer, verdünnter Salzsäure (1:2) wiederholt und danach mit kochendem Wasser erschöpfend zu behandeln, am Ende scharf bei 110° zu trocknen und nun erst endgültig zu wägen. Die Asbestlage hält vollkommen dicht, wenn man sie naß einfüllt und mit einem am Ende abgeplatteten Glasstabe richtig feststampft. Eine Unterlage von Glaswolle ist nur in ganz dünner Schicht gestattet.

Analog bildet sich die tellurige Säure.

Die reduzierende Wirkung des salzsauren Hydroxylamins wird darauf beruhen, daß sich von je zwei Molekülen Hydroxylamin je ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom mit einem Sauerstoffatom der selenigen resp. tellurigen Säure zu Wasser vereinigen. Das zweite Wasserstoffatom bildet sodann mit der Hydroxylgruppe unter Freiwerden von Stickstoff gleichfalls ein Molekül Wasser. Nachstehende Gleichung mag den Reaktionsvorgang veranschaulichen:



Demnach sind zur Reduktion von einem Molekül seleniger Säure resp. telluriger Säure vier Moleküle Hydroxylamin notwendig, d. h. in der Theorie, während die Praxis ungleich größere Quantitäten verlangt.

II. Trennungen durch Hydrazin bezw. Hydroxylamin.

1. **Trennung von Kupfer und Zink** (S. 115).
2. **Trennung von Kupfer und Aluminium** (S. 116).
3. **Trennung von Kupfer und Arsen** (S. 114).
4. **Trennung von Kupfer und Zinn** (S. 117).

Ergänzung zur Bronze-Analyse (S. 116).

Dieselbe ist nach der obigen Methode am allergenauesten analysierbar. Derbe Stücke davon läßt man sich hierzu zu dünnem Blech auswalzen, welches sodann mit stark verdünnter Salzsäure blank geputzt wird. Desgleichen hat man Bronzefeile

vor der Lösung mit kalter Salzsäure 1:10 auf dem Filter bis zur Entfernung mechanisch beigemengter Eisenteilchen abzuwaschen, worauf man mit Alkohol und Äther nachwäscht zur raschen Trocknung des Materials. Enthält die Bronze an sich Eisen, so befindet sich dieses bei dem gewogenen Kupferoxyd und ist von letzterem am besten durch Eintröpfelung der reichlich salpetersauren Lösung beider in warmes überschüssiges, etwas Wasserstoffsuperoxyd enthaltendes Ammon zu trennen (S. 68). Die so erhaltenen geringen Eisenmengen sind von dem Gesamtgewicht des Kupfereisenoxyds abzuziehen und danach ersteres zu berechnen.

Anmerkung. Die Natronlaugegrundlage für die Kupferausscheidung durch Hydrazinchlorid ist jüngst von mir und Dr. KOHEN mit dem glücklichsten Erfolg für die Trennung von Kupfer und Thallium angewandt worden. Das in der Lösung verbleibende Thallium wird nach dem Neutralisieren und Konzentrieren der Flüssigkeit als TlJ gefällt (w. u.).

5. Alleinige Fällung des Eisens bei Gegenwart von Hydroxylaminchlorid.

Zur Verwendung gelangt vorteilhaft das sogenannte MOHRsche Salz von der Formel $Fe(NH_4)_2 \cdot (SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ oder Eisenammonalaun.

Man löst die gewogene Substanz (je 0·3—0·5 g) in heißem Wasser und 5 ccm konz. Salzsäure und setzt eine ausreichende Menge Hydroxylamin hinzu. Hat man ein Ferrisalz angewendet, so entfärbt sich bei genügendem Überschuß von Hydroxylamin die bis dahin gelbe Lösung.

Doch möchte ich zugleich vor der Anwendung einer allzugroßen Quantität von Hydroxylamin abraten, weil sonst der Niederschlag von Eisenhydroxyd[1] zu fein verteilt ausfällt und dann leicht trübe durch das Filter läuft. Am besten hat sich bei sämtlichen vorliegenden Versuchen die Verwendung von etwa 5—6 mal soviel Hydroxylamin, wie das Gewicht der angewandten Substanz betrug, bewährt.

Zu der völlig farblosen Lösung werden nun in der Hitze 30 ccm konz. Ammoniak hinzugefügt. Doch muß man, um Verluste zu vermeiden, der entstehenden Gasentwickelung wegen, dabei vorsichtig verfahren. Auch erscheint aus demselben Grunde die Verwendung eines hohen, bedeckten Becherglases für geboten,

[1] Über die spezielle Zusammensetzung der durch Ammoniak bei Gegenwart von Hydroxylamin entstehenden Niederschläge sind besonders Versuche im Gange.

sowie, im Hinblick auf das in der Flüssigkeit vorhandene, freie Ammoniak, die ausschließliche Benutzung von Jenenser Gläsern, respektive Porzellanbechern wünschenswert.

Sofort fällt ein feinpulveriger, hochroter Niederschlag, der sich jedoch auch bei längerem Kochen auf dem Wasserbade nicht ordentlich zusammenballt. Um ihn daher quantitativ abzufiltrieren, bedient man sich am zweckmäßigsten eines doppelten Filters, dessen innerer Teil einen Zentimeter niedriger als sein äußerer ist. Es wird auf diese Weise das sonst sich vollziehende Emporsteigen der Fällung über die Filterränder hinaus vermieden.

Nachdem der Niederschlag auf diesem Filter quantitativ gesammelt ist, wird er mit heißem Wasser sorgfältig ausgewaschen, dann getrocknet, über dem Bunsenbrenner geglüht und als Fe_2O_3 gewogen.

Das geglühte Eisenoxyd bildet so eine hochrote, blätterartige Masse, die in verdünnter Salzsäure sehr leicht und vollkommen löslich ist, und diese Eigenschaft selbst dann nicht verliert, wenn man den Tiegel der Gebläseflamme ausgesetzt hatte.

Die in jeder Weise zufriedenstellenden Resultate der Analysen, desgleichen die in den eingedampften Filtraten stets nachgewiesene Abwesenheit von Eisen haben den vollgültigen Beweis geliefert, daß das Eisen in der beschriebenen Art quantitativ genau bestimmbar ist, und bilden weiterhin die Grundlagen zu den im Nachstehenden sehr brauchbaren Trennungen.

6. Trennung des Eisens von Mangan.

Etwa 0·3—0·4 g Mohrsches Salz werden mit ungefähr der gleichen Quantität $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ gemischt und zusammen mit 3·5—4 g Hydroxylamin in heißem Wasser und 15 ccm konz. Salzsäure gelöst.

Hierauf wird das Eisen, wie oben beschrieben, abgeschieden, die Fällung eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, abfiltriert und gründlich ausgewaschen.

Da dieser Niederschlag noch etwas Mangan einschließen kann, so ist er mit verdünnter, heißer Salzsäure auf dem Filter nochmals zu lösen und die Ausfällung des Eisens ein zweites Mal vorzunehmen, nur genügen in diesem Falle 1—1·5 g Hydroxylaminchlorid, um die vorhandenen Manganspuren gelöst zu halten.

Der gesammelte, gut ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet, geglüht und gewogen.

Ein so isoliertes Eisenoxyd ist nicht nur absolut frei von Mangan, sondern schließt auch, die Verwendung reiner Reagentien vorausgesetzt, keine Kieselsäure ein.

Die beiden Filtrate werden vereinigt, eingedampft und die Ammonsalze zuerst auf dem Luftbade, zum Schluß auf offener Flamme verjagt. Hierauf wird der Glührückstand mit wenig verdünnter Salzsäure in der Wärme aufgenommen, die Lösung von zufälligen Verunreinigungen abfiltriert und das Mangan nach der bewährten Wasserstoffsuperoxydmethode gefällt. Das gewogene Mn_3O_4 ist auf einem etwaigen Gehalt an Kieselsäure zu prüfen.

7. Trennung des Eisens von Magnesium.

Ein gewogenes Gemisch von Mohrschem Salz und Magnesia wird in heißem Wasser und konz. Salzsäure gelöst und mit der fünffachen Substanzmenge an Hydroxylamin versetzt.

Nachdem durch zweimalige Fällung mit Ammoniak das Eisen vollkommen rein abgeschieden ist, wird alles Filtrat entsprechend konzentriert, um die Magnesia in bekannter Weise darin zu bestimmen.

Es ist im Hinblick auf obige Methode zu bemerken, daß durch die bloße Ammoniakfällung das Eisen weit schwieriger magnesiafrei erhalten wird als bei gleichzeitiger Gegenwart von Hydroxylaminchlorid.

8. Alleinige Bestimmung des Aluminiums bei Gegenwart von Hydroxylaminchlorid.

Bei den ersten Versuchen in dieser Richtung fällte ich das Aluminiumhydroxyd mit der bisher vorgeschriebenen Vermeidung jeglichen Ammoniaküberschusses und bekam damit vollkommen befriedigende Resultate.

Als ich aber später bei verschiedenen Trennungen nicht unbeträchtliche Überschüsse von Ammoniak verwandte und trotzdem gleich gute Resultate erzielte, führte diese Beobachtung zu dem Ergebnis, daß das Aluminium bei Gegenwart von Hydroxylamin auch durch überschüssiges Ammoniak quantitativ gefällt wird, was die folgenden besonderen Versuche bewiesen.

Es wurde in einem Becherglase Kalialaun (etwa 0·5 g) in heißem Wasser und 5 ccm konz. Salzsäure gelöst, mit Hydroxyl-

amin (2·5 g) versetzt und diese Lösung mit 30 ccm konz. Ammoniak gefällt.

Die Flüssigkeit blieb zunächst klar, und erst, als sie wenige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt worden war, zeigte sich eine schwache Trübung, die aber rasch (in 3—6 Minuten) bis zur völligen Abscheidung der Tonerde zunahm.

Läßt man nun die Fällung noch etwa eine halbe Stunde ruhig auf dem Wasserbade stehen, so ballt sich der Niederschlag in großen Flocken zusammen und ist in diesem Zustand sehr gut und rasch filtrierbar.

Den nun auf das Filter gebrachten Niederschlag wäscht man sorgfältig mit heißem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt ihn als Al_2O_3.

Obwohl alle Bestimmungen recht gute Resultate ergaben, nahm ich zur Sicherheit im Filtrate noch folgende Prüfung vor:

Dasselbe wurde eingedampft und durch Erhitzen die vorhandenen Ammonsalze, sowie das Hydroxylamin verjagt. Der übrigbleibende Rückstand von Kaliumsulfat wurde dann mit wenigen Tropfen Kobaltsolution befeuchtet und geglüht. Bei Anwesenheit selbst von Spuren Aluminium hätte eine Blaufärbung (THÉNARDS Blau) eintreten müssen, was aber nicht geschah.

Damit war die Vollständigkeit der Aluminiumfällung unter den vorliegenden Versuchsbedingungen gewährleistet. Daß im gegebenen Falle bei wirklicher Gegenwart von Aluminium die Reaktion erfolgen mußte, wurde endgültig durch Zusatz einer Spur Kalialaun zu der geglühten Masse u. s. f. gezeigt, wobei an verschiedenen Stellen blaue Ränder auftraten.

Analysen-Beispiele. I. Angewendet: $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O = 0{\cdot}5697$ g; gefunden: $Al_2O_3 = 0{\cdot}0615$ g, $Al_2O_3 = 10{\cdot}79\%$, Theorie = 10,76%.

II. Angewandt: $= 0{\cdot}7780$ g, $Al_2O_3 = 0{\cdot}0834$ g, $Al_2O_3 = 10{\cdot}72\%$, Theorie = 10·76%.

9. Trennung des Aluminiums von Mangan.

Zu einer Lösung von Kalialaun und Manganammonsulfat in Wasser und genügend Salzsäure wird die entsprechende Menge Hydroxylamin (auf 0·5 g Gesamtsubstanz 2·5 g) gegeben und heiß mit 25 ccm konz. Ammoniak das Aluminiumhydroxyd nach der eben beschriebenen Methode ausgefällt.

Nachdem hierauf so lange auf dem Wasserbade erwärmt

worden ist, bis der Niederschlag sich abgesetzt hat, wird abfiltriert und der Rückstand mit heißem Wasser ausgewaschen etc. In den meisten Fällen reicht eine einmalige Fällung der Tonerde aus, sonst ist der Niederschlag noch einmal zu lösen (aber nicht auf dem Filter s. Silikatanalyse) u. s. f.

Das alles Mangan enthaltende Filtrat wird wie bei der Trennung des Eisens von Mangan behandelt, das Mangan als Mn_3O_4 gewogen und auf MnO berechnet.

10. Trennung des Aluminiums von Zink.

Zu dieser Trennung dient ein Gemisch von Kalialaun und Zinksulfat. Dasselbe wird in heißem, etwa die sechsfache Substanzmenge an Hydroxylamin enthaltenden Wasser gelöst.

Nachdem noch einige Gramme Chlorammon hinzugefügt worden sind, erfolgt die Ausfällung des Aluminiumhydroxydes mit überschüssigem Ammoniak wie bekannt.

Die Prüfung der Tonerde auf etwaige Beimengungen von Zinkoxyd geschieht durch Erwärmen derselben mit verdünnter Salzsäure, Neutralisieren des Filtrates durch Natriumkarbonat, nachherigen Zusatz von Natriumacetat und etwas Essigsäure und schließlich Einleiten von Schwefelwasserstoff in die schwach saure Flüssigkeit, wobei nicht die geringste Trübung von weißem Zinksulfid entstehen darf.

Das zinkhaltige Filtrat wird eingedampft und der Trockenrückstand solange auf dem Asbestdrahtnetze erhitzt, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Selbstverständlich hat das Vertreiben der Ammonsalze unter den bekannten Vorsichtsmaßregeln zu geschehen, um keine Verluste durch Verflüchtigung von Zinkspuren zu erleiden.

Den ammonsalzfreien Rückstand nimmt man mit heißer, verdünnter Salzsäure und Wasser auf und filtriert. Aus dieser Lösung wird dann das Zink mit Natriumkarbonat ausgefällt.

11. Trennung des Aluminiums von Nickel.

Angewandt wird vorteilhaft Kalialaun und Nickelammonsulfat.

Nachdem das gewogene Gemisch in heißem Wasser und 10 ccm konz. Salzsäure gelöst und etwas Chlorammonium zugesetzt worden ist, wird die fünffache Substanzmenge an Hydroxylamin hinzugefügt und darauf mit überschüssigem Ammoniak die

Ausscheidung des Aluminiums in der Kochhitze vorgenommen. Über eine einmalige oder zweimalige Fällung der Tonerde entscheidet das normale Aussehen derselben nach dem Auswaschen.

Das Nickelfiltrat ist wiederum einzutrocknen, der Rückstand zu glühen u. s. f.

Die korrespondierende Trennung von Kobalt steht noch aus.

12. Trennung des Aluminiums von Magnesium.

Analog den vorhergehenden Trennungen des Aluminiums von Mangan (Zink, Nickel), sowie des Eisens von Magnesium werden gewogene Mengen von Kalialaun und frischgeglühter Magnesia in heißem Wasser und konz. Salzsäure gelöst, um durch letzteren Zusatz zugleich für die Gegenwart der nötigen Menge von Ammonsalz Sorge zu tragen.

Dann wird wieder die erforderliche Menge Hydroxylamin (vgl. früher) hinzugesetzt, desgleichen das Aluminium kochend heiß gefällt, filtriert und als Oxyd gewogen.

Aus den bislang vollzogenen Analysen geht hervor, daß zur genauen Ausführung der obigen Trennungsmethode eine einmalige Fällung des Aluminiums in den meisten Fällen genügt.

Sind zu viel Ammonsalze in dem Filtrate zugegen, so wird natürlich das Magnesium als Ammonphosphat nicht vollständig herausfallen und eine vorherige teilweise Verjagung ersterer notwendig.

13. Alleinige Chromfällung mit viel überschüssigem Ammoniak bei Gegenwart von Hydroxylamin.

Eine gewogene Menge (0·4—0·5 g) von chemisch-reinem Kaliumdichromat wird bei Gegenwart von 10 ccm konz. Salzsäure in heißem Wasser gelöst und in einem hohen, bedeckten Jenenser Becherglase mit 2·5—3 g Hydroxylamin versetzt (S. 29).

Augenblicklich tritt unter Gasentwicklung die Reduktion des Chromates zu Chromisalz ein. Diese Reduktionswirkung ist eine so energische, daß sie selbst in der Kälte und auch in neutraler Lösung stattfindet.

Die so erhaltene, rein grüngefärbte Flüssigkeit wird nun in der Siedehitze mit 30 g konz. Ammoniak versetzt.

Ähnlich wie früher bei der Fällung des Aluminiums trübt sich zunächst die Flüssigkeit nur, und es vergehen einige Minuten,

bis sich der Niederschlag wirklich vollständig abgeschieden hat; indes ist diese Fällung sehr feinflockiger Natur. Erst wenn eine halbe bis eine ganze Stunde auf dem Wasserbade erwärmt war, setzt sich der Niederschlag in großen Flocken zu Boden und kann jetzt vorteilhaft gesammelt und heiß ausgewaschen werden. Filtriert man zu früh ab, so läuft er mitunter trübe durch das Filter.

Der Niederschlag selbst hat eine hell-violette Farbe, ist in nicht zu großen Überschüssen von Ammoniak unlöslich, leicht filtrierbar, läßt sich gut auswaschen und greift nicht im Mindesten die Porzellanbecher resp. Jenenser Gläser an,[1] alles Vorzüge, welche diese Form der Chromausscheidung sehr vorteilhaft vor der veralteten, nur mit Ammoniak ausgeführten Fällung auszeichnet.

Das so erhaltene Chromoxyd ist ein schön-grünes, unter dem Mikroskop scheinbar kristallinisch aussehendes Pulver.

14. Trennung des Chroms von Mangan.

Für die Trennung von Mangan und Chrom besitzen wir bereits die vortreffliche, stets bewährte Wasserstoffsuperoxydmethode (S. 59); aber auch die im Nachstehenden beschriebene Trennung von Mangan und Chrom ermöglichte es, diese bisher schwierige quantitative Aufgabe nunmehr rasch, sicher und genau zu bewerkstelligen.

Zur Ausführung derselben werden etwa 0·3—0·5 g Kaliumdichromat und die ungefähr gleiche Quantität Manganammonsulfat gemischt und in heißem Wasser nebst 15 cm konz. Salzsäure gelöst.

Nach Zusatz der entsprechenden Mengen Hydroxylamin (2—3 g) erfolgt die Fällung des Chroms aus kochender Lösung mit 40 ccm konz. Ammoniak.

Sobald sich nun die Flüssigkeit auf dem Wasserbade durch Absetzen des Niederschlags geklärt hat, wird abfiltriert, mit kochendem H_2O gewaschen, vorgetrocknet und verascht.

Erforderlichenfalls ist das gefällte Chromhydroxyd noch einmal in HCl zu lösen und die Fällung zu wiederholen.

[1] Auch die gewöhnlichen Bechergläser leiden nicht merklich bei sauberer Ausführung der Fällung.

Das erhaltene Filtrat wird eingedampft, der Rückstand schwach geglüht, in verdünnter Salzsäure heiß aufgenommen und das gelöste Mangan mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak gefällt.

Die vollkommene und leichte Löslichkeit des geglühten Mangans in Salzsäure beweist endlich die Abwesenheit von Chromoxyd und Kieselsäure.

15. Trennung des Chroms von Zink.

Hierzu wird Chromkalialaun nebst Zinksulfat in heißem Wasser gelöst, mit den entsprechenden Mengen Hydroxylamin und Salmiak versetzt und nunmehr in der Kochhitze die Chromfällung durch überschüssiges Ammoniak (30 ccm) vollzogen.

Der filtrierte und gut ausgewaschene Niederschlag wird dann wie immer getrocknet, geglüht und gewogen. Auch hier ist bei sorgsamer Ausführung und nicht zu großen Mengen Zinksalz eine einmalige Fällung des Chroms ausreichend.

Übrigens läßt sich eine Beimengung von Zinkoxyd in dem geglühten Chromoxyd leicht daran erkennen, daß es blätterige Partien mit gelblich gefärbten Rändern einschließt, welche reine Präparate niemals aufweisen.

Die weitere Verarbeitung des Filtrates erfolgte in schon beschriebener Art. Man reguliere die Temperaturverhältnisse bei der Verjagung der Ammonsalze so, daß eine Verflüchtigung von Zinkspuren ausgeschlossen ist, löse den Rückstand in Wasser und Salzsäure und fälle das Zink, wie bekannt.

16. Trennung des Chroms von Nickel.

Da sich diese Trennung in ihrer Ausführung derjenigen von Nr. 11 eng anschließt, so sei hier nur die Aufmerksamkeit auf die erforderlichen Zusätze gelenkt.

Ein gewogenes Gemisch von Chromalaun und Nickelammonsulfat (1 g in Summa) wird in heißem Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit 6—9 g Hydroxylamin versetzt Nachdem man hierauf noch etwas Chlorammonium hinzugefügt hat, erfolgt die Ausfällung des Chroms mit 30—40 ccm Ammoniak.

Das Filtrat wird eingedampft, durch vorsichtiges Erhitzen von Ammonsalzen und Hydroxylamin befreit, der Glührückstand mit Wasser und Salzsäure warm aufgenommen und das Nickel darin mit Natronlauge gefällt und als NiO oder Ni gewogen.

17. Trennung des Chroms von Magnesium.

Je 0·3 g Kaliumdichromat und Magnesiumsulfat werden zusammen mit wenigstens 2 g Hydroxylamin in Wasser bis zur Lösung erwärmt, nach beendeter Reduktion mit etwas Chlorammonium versetzt und schließlich mit überschüssigem Ammoniak zur Chromabscheidung in der Hitze behandelt.

Das alles Magnesium enthaltende Filtrat wird in üblicher Weise zur Magnesiabestimmung verarbeitet.

18. Trennung des Aluminiums von Kupfer.

Hierzu werden abgewogene Mengen von reinem Kalialaun und Kupfersulfat in etwa 150 ccm Wasser gelöst, nach Zusatz der nötigen Menge Hydroxylamin[1] 5 Minuten zum Kochen erhitzt und schließlich auf dem Wasserbade durch Zusatz von überschüssigem konz. Ammoniak gefällt.

Den Niederschlag läßt man solange auf dem Wasserbade stehen, bis sich derselbe gut abgesetzt hat. Jetzt wird die darüber stehende Flüssigkeit sorgfältig abfiltriert und die im Becherglase belassene Fällung mit etwa 150 ccm Wasser und 30 ccm neutraler 5 proz. Ammonacetatlösung noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit hat sich alles wieder klar abgesetzt und wird nunmehr nach vorherigem, sorgfältigem Abgießen der überstehenden Flüssigkeit vollständig auf das Filter gebracht.

Man wasche die Fällung recht gut mit siedendem Wasser aus und beachte besonders darauf, daß in dem Filtrierpapier keine Reste von Kupfersalz zurückgehalten werden, was man durch endgültiges Nachwaschen mit siedend heißem, ammoniakalischem Wasser am sichersten erreicht. Nach erschöpfendem Waschen wird der Niederschlag getrocknet und im Platintiegel verascht.

Das gewogene Aluminiumoxyd muß eine rein weiße Farbe besitzen. Schon sehr geringe Spuren von Kupferoxyd erzeugen eine deutliche Färbung. Zur Prüfung auf Kupfer wird dasselbe

[1] Selbstverständlich sind die zu verwendenden Mengen von Hydroxylamin wie immer relativer und nicht absoluter Art. Bei Anwendung von etwa gleichen Mengen Kalialaun und Kupfersulfat gebraucht man mindestens eine, den angewandten Substanzen gleiche Gewichtsmenge, meistens aber ein Vielfaches davon.

mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade abgedampft. Nach dem Wiederauflösen und starkem Verdünnen ist mit Ferrocyankalium zu prüfen, wobei nur ausnahmsweise eine sichtbare Kupferreaktion entstehen darf. Bei dem Versetzen der salzsauren Lösung mit Ammoniak und Filtrieren ist von mir niemals ein bläulicher Farbenton der Flüssigkeit beobachtet worden.

Die bei dem Auswaschen des Kupfers erhaltenen Filtrate werden stark eingeengt und durch Zusatz weniger Kubikzentimeter Salzsäure sauer gemacht. Hierbei entfärbt sich die Flüssigkeit, besonders wenn man sie noch etwas auf dem Wasserbade erwärmt, unter Bildung von Kupferchlorür.

Während in der ersten Zeit die Fällung des Kupfers in der Weise vorgenommen wurde, daß man nach Zerstörung des Hydroxylamins mit Brom das Kupfer durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Hitze als Sulfid fällte, zog ich später die Rhodanmethode vor, weil die Versuche ergaben, daß sich unter den vorliegenden Versuchsbedingungen die Fällung des Kupfers unmittelbar bewerkstelligen läßt. Das Hydroxylamin ist auch hier der schwefligen Säure, welche bisher zur Reduktion des Cuprisalzes zu Cuprosalz für diesen analytischen Zweck üblich war, durch die Annehmlichkeiten in der Ausführung und durch Zeitersparnis jedenfalls überlegen (s. S. 34).

Zur Ausführung der Fällung an dieser Stelle wird alles Kupferfiltrat zur Verjagung des Ammoniaks entsprechend konzentriert, schwach salzsauer gemacht und alsdann in der Wärme direkt tropfenweise eine 10 proz. Lösung von Ammoniumrhodanat unter lebhaftem Umrühren solange hinzugefügt bis keine weitere Fällung mehr erfolgt. Durch sechsstündiges Stehenlassen unter zeitweiligem Rühren ist erst eine richtige Klärung der überstehenden Flüssigkeit zu erzielen, ehe man abfiltriert und den Niederschlag mit kaltem Wasser vorsichtig (durch loses Aufgießen!) auswäscht.

Diese Art der Fällung wird auch durch Anwendung anderer Säuren nicht beeinflußt, selbst Salpetersäure hindert dieselbe nicht.

Schließlich erfolgt die Überführung des getrockneten Rhodanürs in Kupferoxyd nach S. 40.

19. Trennung von Chrom und Kupfer.

Als besonders zu dieser Trennung geeignete Salze werden chromsaures Kali und Kupfersulfat gewählt und je 0·3 derselben

in reichlich viel Wasser gelöst. Man hat bei den Angaben, welche ich bezüglich der angewandten Reagentien und der Lösungsmittel mache, immer zu berücksichtigen, daß es sich stets, wie bei allen quantitativen Trennungen, um relative Zahlen handelt, welche je nach Substanzmengen oder obwaltenden Versuchsbedingungen wechseln.

Zu den oben erwähnten Salzmengen fügt man 3 ccm Salzsäure und 2·5 g Hydroxylamin bei Siedehitze. In äußerst kurzer Zeit ist die Reduktion beendet und die Lösung hat eine rein smaragdgrüne Farbe angenommen. Unterläßt man den vorherigen Zusatz einer Säure gänzlich, oder gibt man zu wenig hinzu, so bildet sich ein brauner Niederschlag von Chromoxydchromat, welcher sich nur schwer wieder auflöst. Nach vollendeter Reduktion nimmt man mit etwa 15 ccm Ammoniak die Fällung vor. Jetzt läßt man durch halbstündiges Stehenlassen auf dem Wasserbade gut absetzen und filtriert dann nur die überstehende klare Lösung ab. Der Niederschlag wird danach mit chlorammonhaltigem Wasser aufgeschwemmt und nochmals auf dem Wasserbade erhitzt; schließlich ist er auf das Filter zu bringen und recht gut mit heißem Wasser auszuwaschen. Es ist bei dem Chromniederschlage ebenso, wie bei dem Aluminiumhydroxyde äußerst wichtig, das Sammeln des Niederschlages durch Auswaschen mit kochendem Wasser zeitweise kurz zu unterbrechen, damit sich derselbe nicht krustenartig d. h. schlecht auswaschbarer an den Filterwänden absetzt. Nach genügendem Auswaschen wird im Platintiegel verascht und gewogen.

Die Farbe des geglühten Chromoxydes ist lebhaft grün. Die Gegenwart resp. Abwesenheit von Kupfer weist man auf folgende Weise nach. Das Chromoxyd wird quantitativ in ein kleines Becherglas gebracht, mit konz. Salzsäure in der Wärme behandelt, nach dem Verdünnen mit Wasser (auf etwa 5 ccm) abfiltriert und durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak auf etwaige Blaufärbung geprüft.

Aber weder hier, noch auf Zusatz von Ferrocyankaliumlösung zu der sehr verdünnten sauren Lösung konnte bei den vielen bereits nach obiger Methode ausgeführten Trennungen Kupfer nachgewiesen werden.

Die Fällung des Kupfers aus den vereinigten Filtraten erfolgt nach entsprechendem Eindampfen am besten wieder als Rhodanür (wie in 18.).

Im Filtrate der Kupferfällung ist nach dem Eintrocknen durch Schmelzen des Rückstandes mit Soda und Salpeter auf Spuren von Chrom zu prüfen, wobei aber niemals gelbliche Lösungen, resp. Niederschläge mit Bleiacetat in der mit Essigsäure angesäuerten Flüssigkeit resultieren dürfen.

20. Trennung von Kupfer und Eisen.

Die Trennung von Kupfer und Eisen durch Hydroxylamin bot infolge der Neigung des Eisenniederschlages beim Auswaschen durch das Filter zu laufen anfänglich einige Schwierigkeiten. Ein Auswaschen mit Ammoniumchlorid oder Acetatlösung war unmöglich, da sich dadurch dieses Verhalten eher erhöhte als verminderte.

Bei Einhaltung der nachstehenden Versuchsbedingungen liefert jedoch die Methode gute Resultate.

Hierzu werden je 0·25 g Eisenammonalaun oder Eisenoxydulsulfat und Kupfersulfat in 200 ccm Wasser gelöst, wenigstens soviel Hydroxylamin hinzugesetzt, als der fünffachen Menge des angewandten Eisenoxydes entspricht und die Lösung mit 5 ccm Salzsäure angesäuert. Nun wird die Flüssigkeit so lange auf freier Flamme erhitzt, bis dieselbe fast farblos geworden ist.

Mit dem Zusatze von Ammoniak muß man nun sehr vorsichtig verfahren, da die Reaktion unter äußerst stürmischer Gasentwickelung vor sich geht. Man nehme daher die Fällung in einem hohen Becherglas vor, welches wenigstens 600 ccm faßt und bedecke dasselbe mit einem Uhrglase. Vorteilhaft ist es, ein durchbohrtes Uhrglas zu nehmen, in dasselbe einen kleinen Trichter mit langem Stiel zu setzen und vermittelst dieser Vorrichtung das Ammoniak langsam einfließen zu lassen. Man bewege vor und während des Zusatzes von Ammoniak das mit einem Tuche umbundene Becherglas nach Möglichkeit, da die Reaktion dann am besten verläuft. Zur Ausfällung genügen 15 ccm konz. Ammoniak. Man spritze danach sofort das Uhrglas und die Wände des Fällungsgefäßes ab, da sich sonst später die feinen, dort abgesetzten Teile schwerer entfernen lassen. Zum Schluß ist so lange auf dem Wasserbade zu erhitzen, bis sich der hochrot gefärbte Eisenniederschlag recht vollkommen auf dem Boden abgesetzt hat.

Man filtriert jetzt die klare, über dem Niederschlage stehende

Schicht ab mit der Vorsicht, möglichst wenig von dem Niederschlage auf das Filter zu bringen. Durch Aufgießen von je 150 ccm Wasser und Erhitzen auf dem Wasserbade süßt man das Eisen mehrmals aus und bringt dasselbe dann erst auf das Filter. Man filtriere durch ein sorgfältig eingesetzes doppeltes Filter und wasche nur mit heißem Wasser vorsichtig aus, da sonst das Eisen durch das Filter geht. Der Niederschlag wird noch feucht im Platintiegel verascht und anhaltend heftig geglüht.

Die Anwendung eines Gebläses ist hierzu nicht erforderlich. Der Rückstand stellt eine blätterige rote Masse dar.

Das Kupfer im Filtrate ist wiederum als Rhodanür zu fällen.

21. Trennung von Eisen und Zink.

Eine praktisch wichtige Trennung, welche die Anwendung von Hydroxylamin ermöglicht, ist offenbar diejenige von Eisen und Zink. Zur Ausführung dieser Bestimmung werden Gemische von Zinksulfat und Eisenammonalaun oder Eisensulfat (von je 0·25 g) unter Zusatz von 5 ccm Salzsäure in etwa 400 ccm Wasser gelöst, die dem fünffachen Gewichte des Eisenoxydes entsprechende Menge Hydroxylamin hinzugefügt und bis zur Farblosigkeit gekocht. Es wird nun unter denselben Vorsichtsmaßregeln, wie bei der Trennung von Eisen und Kupfer überschüssiges Ammoniak in dünnem Strahle unter Umschütteln der Flüssigkeit hinzugesetzt und der gebildete Eisenniederschlag auf dem Wasserbade absitzen gelassen.

Es ist für die weitere Behandlung des Eisenhydroxyds vorteilhaft, das Erwärmen auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden Ammoniaks mindestens zwei Stunden lang fortzusetzen.

Hierauf wird die überstehende Flüssigkeit vorsichtig abfiltriert, das Eisenhydroxyd mehrmals mit heißem Wasser, dem man einige ccm Ammoniak zusetzt, dekantiert, endlich der ganze Niederschlag auf das Filter gebracht und am Ende recht vorsichtig und nicht länger als nötig ausgewaschen.

Auch bei dieser Trennung empfiehlt es sich, ein doppeltes Filter zu nehmen. Der Niederschlag kann direkt verascht werden.

Die vereinigten Filtrate, welche das Zink enthielten, werden eingedampft und alsdann zur Zerstörung des vorhandenen Hydr-

oxylamins mit Bromwasser behandelt. Vorhandenes Hydroxylamin hat derartig stark reduzierende Eigenschaften, daß es beim Fortglühen der Ammonsalze einen Teil des Zinkoxydes zu Zink reduziert; wodurch Verluste entstehen können. Nach dem schließlichen Eintrocknen und Verjagen der Ammonsalze wird das Zink auf die gewöhnliche Weise mit Natriumkarbonat gefällt und als Oxyd gewogen.

Verhalten von Thorium und Uran gegen Hydroxylamin.

Die Elemente Thorium und Uran zeigen in ihrem chemischen Verhalten vielerlei Ähnlichkeiten und treten in der Natur sehr häufig in isomorpher Mischung auf.

Auf die große Ähnlichkeit von Thorium und Uran, welche sich ja auch durch ihr hohes Atomgewicht nahestehen, sowie auf den häufigen Isomorphismus sowohl in Bezug auf ihr natürliches Vorkommen, als ihrer chemischen Verbindungen machen schon eine Reihe von älteren Autoren aufmerksam. Es sei hier nur auf die Arbeiten von Nordenskjöld, Nilson, Rammelsberg, Hillebrand und Melville hierüber hingewiesen. Vor allem aber weist Blomstrand in seiner Untersuchung über die natürlich vorkommenden Uranate auf das gemeinsame Auftreten von Thorium und Uran in isomorpher Mischung hin. Es sind darum geeignete chemische Methoden, diese Elemente rasch von einander zu trennen, von praktischer Wichtigkeit.

Die nahe chemische Verwandtschaft der beiden Elemente bringt es mit sich, daß dieselben in Bezug auf ihre Abscheidung fast denselben Reaktionen unterworfen sind. Im Gange der Analyse gehören beide in die Schwefelammonium-Gruppe und beide sind durch Ammoniak quantitativ fällbar. Ein ganz charakteristischer Unterschied der zwei Elemente liegt aber in ihrem Verhalten gegen Hydroxylamin, wovon nur das Uran in ammoniakalischer Flüssigkeit vollständig gelöst wird.

22. Fällungen des Thoriums bei Gegenwart von Hydroxylaminchlorhydrat.

Zur Verwendung empfiehlt sich das leicht rein zu erhaltene Thoriumnitrat.

Die gewogene Substanz (ca. 0·5 g) wird in heißem Wasser

gelöst und mit ungefähr der fünffachen Menge Hydroxylamin versetzt, wonach man in der Kochhitze durch einen Überschuß von Ammoniak (5—10 ccm) fällt.

Da die Gasentwickelung hierbei sehr stark ist, so erscheint die Verwendung eines hohen bedeckten Becherglases geboten. Den so erhaltenen weißen, voluminösen Niederschlag kocht man zunächst einige Minuten, läßt danach absetzen, filtriert und wäscht ihn mit heißem Wasser aus. Er liefert bei dem Glühen reines Thoriumoxyd.

23. Trennung des Thoriums von Uran.

Zur Ausführung der Analyse werden je 0·25—0·5 g Thorium- und Urannitrat gemischt und zusammen mit 2—4 g Hydroxylamin in heißem Wasser gelöst.

Hierauf wird das Thorium wie oben abgeschieden, die Fällung noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und der Niederschlag abfiltriert. Da diese erste Ausscheidung aber geringe Uranmengen einschließt, so löst man sie wieder mit verdünnter heißer Salzsäure auf dem Filter und fällt sie noch einmal. Es genügt jedoch in letzterem Falle der Zusatz von einer geringen Menge von Hydroxylamin, um alles Uran völlig in Lösung zu halten.

Der gesammelte und ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet, geglüht und gewogen. Das alles Uran enthaltende Filtrat ist einzutrocknen, bis zum Verjagen der Ammonsalze zu glühen, der Rückstand in Salzsäure zu lösen und die Flüssigkeit zu filtrieren. Hierauf erfolgt die Fällung des Urans in der Kochhitze durch überschüssiges Ammoniak- als Ammoniumuranat. Der mit heißem Wasser ausgewaschene Niederschlag gibt beim Glühen bis zur Gewichtskonstanz U_3O_8 und letzteres bei seiner Reduktion im H-Strome das beständigere UO_2. Unter Umständen genügt auch ein Eintrocknen der ursprünglichen Uranlösung im gewogenen Tiegel- und bloßes vollständiges Ausglühen des Rückstandes.

24. Trennung von Eisen und Uran.

Die gewogene Mischung von Eisen- und Uransalz wird in heißem Wasser und ca. 5 ccm. konzentrierter Salzsäure gelöst und hierzu ungefähr die 10- bis 15 fache Gewichtsmenge an Hydr-

oxylaminchlorid gegeben. Zu dieser Lösung werden sodann in der Hitze vorsichtig ungefähr 25—30 ccm konzentriertes Ammoniak zugesetzt.

Es fällt sofort ein hochroter Niederschlag, den man zweckmäßig einige Zeit auf dem Wasserbade absitzen läßt, endlich heiß filtriert und nur annähernd auswäscht, weil die Fällung infolge mitgerissener Uranspuren zu wiederholen ist und zwar unter Zufügung einer geringeren Quantität Hydroxylaminchlorid als das erstemal.

Diese Methode der Eisenurantrennung ist leicht ausführbar und ganz genau. Sie verdient den Vorzug gegenüber dem älteren, ganz unsicheren Ammonkarbonatverfahren.

25. Bestimmung des Wolframs mittelst Hydrazinchlorid und Salzsäure.

Zur Bestimmung verwendet man gewöhnliches Natriumwolframat $Na_2WO_4 \cdot 2\,H_2O$, welches $70 \cdot 30\,\%$ WO_3 enthält.

In einem hinreichend großen Jenenser Becherglase werden ungefähr 0·5 g Natriumwolframat in 50 ccm Wasser gelöst und auf einem Asbestteller zum gelinden Kochen gebracht. Hierzu gießt man dann in der Wärme eine bereit gehaltene Lösung von 2 g Hydrazinchlorid in 10 ccm Wasser und ungefähr 20 ccm konz. Salzsäure. Sofort entsteht ein Niederschlag, der zuerst weißlich, dann tiefgelb erscheint und nach einigen Sekunden eine zarte zitronengelbe Farbe annimmt. Bei längerem Kochen färbt er sich blattgrün. Das aufeinanderfolgende Auftreten dieser drei Farben läßt sich am schönsten beobachten, wenn man die Fällung bei gelinder Wärme, etwa 40—50°, vornimmt und dann allmählich höher erwärmt. Der Übergang von weiß in gelb erfolgt ziemlich bald, von gelb in grün erst nach längerer Zeit. Dieser Erscheinung liegt wahrscheinlich die Bildung der drei Wolframsäuren $WO_3 \cdot 2\,H_2O$ (weiß), $WO_3 \cdot H_2O$ (tiefgelb) und WO_3 (zitronengelb) zu Grunde.

Von Wichtigkeit ist, daß man das Hydrazinchlorid gleichzeitig mit der Säure oder kurz nachher zusetzt. Gibt man das Salz vor der Salzsäure zu, so wird die Flüssigkeit schon nach einigen Sekunden, zumal in der Hitze, durch Reduktion bläulich gefärbt, wie bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure. Diese Färbung wird durch Kochen mit Salzsäure nicht zerstört. Ihr

Weiterbestehen ist ein Beweis dafür, daß in diesem Falle eine quantitative Abscheidung des Wolframs nicht stattfindet.

Ist der Zusatz der Reagentien in der angegebenen Weise erfolgt, so wird die Flüssigkeit samt Niederschlag im offenen Gefäß unter zeitweiligem Umrühren 20—25 Minuten auf einem Asbestdrahtnetz gelinde gekocht. Hierbei dampft die Flüssigkeit meist auf ihr halbes Volumen ab, was für die quantitative Bestimmung von Wichtigkeit zu sein scheint.

Nachdem man den Niederschlag, der infolge des anwesenden Natriumsalzes grün geworden ist, in der Hauptsache hat absitzen lassen, wird derselbe auf einem quantitativen Doppelfilter gesammelt. Trotzdem gehen anfänglich geringe Mengen desselben durch, aber schon nach wenigen Sekunden, wenn die feinen Poren des Filters verstopft sind, erhält man ein vollkommen wasserklares Filtrat. Aus diesem Grunde ist auch ein stundenlanges Absitzenlassen ohne Erfolg, da beim Aufgießen des Bodensatzes dieselbe Wahrnehmung gemacht wird. Nunmehr wird mit stark verdünnter Salpetersäure (1:10) tüchtig ausgewaschen, und das Filter ohne weiteres samt Niederschlag im Porzellantiegel feucht verascht. Diese Operation läßt sich ohne jede Schwierigkeiten und Nachteile ausführen und kann man während derselben beobachten, wie das Wolframtrioxyd sich aus der schwarzen Filterkohle herausschält und infolge seiner Schwere nach und nach auf den Boden des Tiegels fällt. Nach weiterem Glühen, 20—25 Minuten, über einem gewöhnlichen Brenner läßt man erkalten und bringt das so erhaltene Trioxyd zur Wägung. Zur Vorsicht kann man den erhaltenen Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure durchfeuchten und von neuem zur Gewichtskonstanz glühen.

Bezüglich des Niederschlages seien noch folgende Beobachtungen angegeben. Wie schon bemerkt, färbt sich das Wolframtrioxyd in der Flüssigkeit infolge der Anwesenheit von Chornatrium blattgrün. Schon nach kurzem Auswaschen mit verdünnter Salpetersäure beginnt die Grünfärbung des Niederschlages heller zu werden und verschwindet gänzlich beim Glühen, indem er die bekannte zarte zitronengelbe Farbe des Wolframtrioxydes wieder annimmt.

Als ein entschiedener Vorteil gegen andere Bestimmungen des Wolframs ist die gute Filtrierbarkeit der bei Gegenwart von Hydrazinchlorid erhaltenen Fällung besonders hervorzuheben. Es zeigt sich nämlich, daß das Filter selbst nach der vollständigen

Ausfüllung der Filterporen gut fortfiltriert, was bei den nur mit Säuren erhaltenen Niederschlägen des Wolframs nicht der Fall ist. Im Gegenteil erfordern diese stundenlange Filtrationen. Diese Eigenschaft ist auf die kristalline Form der abgeschiedenen Wolframsäure zurückzuführen.

Die besondere Untersuchung der bei Gegenwart von Hydrazinchlorid mit Salzsäure erhaltenen Fällung zeigte, daß dieser Niederschlag frei von Hydrazinsalz, also keine Doppelverbindung von Hydrazinchlorid und Wolfram war. Auch kann derselbe nicht als eine niedrigere Oxydationsstufe des Wolframs angesehen werden. Das Hydrazinsalz wirkt also hier nicht reduzierend, sondern Wasser abspaltend, indem sich bereits in der Flüssigkeit das in Wasser und Säuren absolut unlösliche Wolframsäureanhydrid bildet.

Die bei den Analysen erhaltenen Filtrate enthalten kein Wolfram mehr. Zum Nachweis hierfür wurden sie mit rauchender Salpetersäure zur Trockene verdampft, um das Hydrazinchlorid zu zerstören. Der Rückstand wurde mit wenig Wasser und einigen Tropfen Natronlauge aufgenommen und mit Zink und Salzsäure auf Wolfram geprüft. Eine Blaufärbung, die die Anwesenheit von Hundertstel Milligrammen Wolfram nachweisen würde, tritt aber niemals ein.

Die nach dieser Vorschrift erzielten Resultate zeichneten sich gegenüber anderen Bestimmungsmethoden durch größte Genauigkeit aus.

Anmerkung. Gegenüber der obigen schönen Bestimmungsmethode des Wolframs erscheint es höchst auffallend, daß dessen Ausfällung bei Gegenwart reichlicher Salpetermengen (nach Schmelzen damit etc.) bisher nicht gelang. Man darf zur Erklärung dieses abweichenden Verhaltens wohl eine Bildung von m-Wolframsäure annehmen, welche durch Hydrazinsalze nicht gefällt wird. Weitere Versuche in der eingeschlagenen Richtung werden zweifellos zur Verallgemeinerung der Methode führen. In vorliegenden Fällen empfiehlt es sich, die in Lösung verbliebenen geringen Mengen von Wolfram mit einer Chinolinlösung zu isolieren, welche auch die Metasäure quantitativ ausfällt.[1]

26. Fällung des Platins durch Hydrazin.

Hierzu wird durch Umkristallisieren gereinigtes Kaliumplatinchlorid, K_2PtCl_6, in nicht zuviel Wasser gelöst und mit 2 ccm verdünnter Salzsäure nebst 0·5 g Hydrazinchlorid versetzt. Dieses Gemisch wird hierauf im Jenenser Becherglas einige Minuten

[1] Zeitschr. für anorg. Chem. 1893. IV, 142.

gekocht, wobei die tiefgelbe Farbe verblaßt, und nun erst allmählich ammoniakalisch gemacht. In dem Momente, wo die Flüssigkeit farblos erscheint, unterbricht man den Ammoniakzusatz und es erfolgt nunmehr die Platinabscheidung ganz plötzlich (umrühren!), so daß sich nichts davon am Glase absetzt. Jetzt fügt man von neuem mehrere Kubikzentimenter starkes Ammoniak hinzu, kocht noch einige Minuten und filtriert durch ein Doppelfilter mit der Vorsicht, das scheinbar klare Filtrat mindestens 3—4 mal zurückzugießen, weil leicht feinste Metallpartikelchen durch die Filterporen gehen und so etwas zu niedrige Resultate veranlassen. Das Auswaschen des Niederschlages erfolgt mit verdünntem Ammoniak (unter Umständen auch höchst verdünnte HNO_3 gestattet, dagegen keine Salzsäure). Am Ende verascht man im Porzellantiegel. — Das Kalium im Filtrat kann durch Eintrocknen und Glühen direkt als KCl bestimmt werden.

27. Trennung von Platin und Barium.

Wie in 26. Das gefällte metallische Platin ist zum Schluß mit höchst verdünnter Salpetersäure auszuwaschen, um beigemengtes Bariumkarbonat zu entfernen.

28. Trennung von Platin und Magnesium.

Die Ausführung der Trennung wie oben. Es genügt das Auswaschen des metallischen Platins mit verdünntem Ammoniak.

29. Trennung des Platins von Mangan.

Wie oben. Der Niederschlag muß mit sehr verdünnter Salpetersäure, welcher man eine Kleinigkeit Wasserstoffsuperoxyd beigemengt hat, zur Lösung von beigemengten Manganoxyden behandelt werden. Das Mangan im Filtrat wird mit ammoniakalischen Wasserstoffsuperoxyd gefällt nach vorausgegangener Zerstörung des überschüssigen Hydrazins (Eintrocknung mit konz. Salpetersäure oder Vertreibung der Ammonsalze etc.).

30. Trennung des Platins von Nickel.

Wie in 29. — Die Platinfällung wird nur mit verdünnter Salpetersäure ausgewaschen.

31. Trennung des Platins von Kupfer.

Diese Trennung ist zwar direkt nicht erreichbar, wohl aber durch sorgfältige Extraktion des dem Platin vollständig beigemengten Kupfers mit verdünnter Salpetersäure, welche das Platin quantitativ zurückläßt. — Ganz ähnlich verhält sich auch das Kobalt, nur bleibt ein Teil desselben in der ammoniakalischen Lösung zurück.

32. Trennung des Platins von Wolfram.

Ausführung analog der vorstehenden Trennung. Im Filtrate des mit Ammoniak auszuwaschenden Platins ist die Wolframsäure nach dem kombinierten Hydrazin-Chinolinverfahren zu bestimmen (S. 165). — Analoge Versuche, Platin und Molybdän zu trennen, waren noch nicht möglich, da sich dem Niederschlage schwerlösliche Molybdänverbindungen beimengen.

Anm. 1. Nicht durchführbar auf der ammoniakalischen Grundlage sind vorläufig die Trennungen des Platins von Zink und Cadmium, bei welchen das Platin nur sehr unvollständig gefällt wird. Dieses ganz merkwürdige Verhalten muß erst in fortgesetzten Versuchen aufgeklärt werden.

Anm. 2. Außerdem wurde durch besondere Versuche festgestellt, daß die Gegenwart von Cyankalium die Fällung des Platins durch Hydrazinchlorid und Ammoniak vollkommen aufhebt.

33. Die quantitative Ausscheidung des Goldes

erfolgt zweckmäßig durch anhaltendes Erwärmen der vorliegenden möglichst neutralen Lösung mit schwefeliger Säure, weniger gut, wie bei Trennungen, unter Zusatz von Oxalsäure resp. Eisenvitriol. Am besten wird man sich hierzu des Hydrazinchlorids bedienen. Vermittelst des letzteren sind auch die nachstehenden Metalltrennungen von Aluminium, Eisen, Uran, Blei und Kupfer glatt ausführbar und zwar in schwach saurer Lösung. Hierzu werden die betreffenden Metalle in Königswasser gelöst, die Lösung auf dem H_2O-bade bis beinahe zur Trockne konzentriert, mit der nötigen Menge Wasser verdünnt, auf dem Asbestdrahtnetz erhitzt und heiß mit einer Hydrazinchloridlösung 1:20 gefällt. Das Gold setzt sich sehr bald als eine braunrote schwammige Masse zu Boden und kann alsdann abfiltriert und ausgewaschen werden. Man beachte, daß feinste Teile desselben durch die

Filterporen gehen können und halte sich deswegen an die bereits bei dem Platin erwähnten Vorsichtsmaßregeln.

Anm. 1. Als Versuchsmaterial eignet sich in erster Linie elektrolytisch ausgeschiedenes Gold und Kupfer (von der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt); ferner leicht rein zu habendes Bleichlorid, Urannitrat u. s. f.

Anm. 2. Unter passenden Verhältnissen kann man auch statt des Hydrazinchlorids eine kalt gesättigte Lösung von Hydrazinsulfat benutzen.

34. Quantitative Fällung des Palladiums.

A. Darstellung von reinem Palladium nach den Angaben in

Graham-Otto IV., 2 (S. 1150), Wiener Monatsheften 17, S. 362, Fresenius, Zeitschrft 32, S. 646 und Berliner Berichte 1882 S. 241.

Das kürzeste und sicherste Verfahren dürfte wohl das folgende sein. Das käufliche Metall wird in Königswasser gelöst, die überschüssige Säure abgedampft, der Rückstand mit wenig Salzsäure aufgenommen und von neuem zur Trockne gebracht. Die braune Salzmenge ist nun zunächst mit einer zehn- bis dreißigprozentigen Salmiaklösung zu behandeln und von etwa gebildetem Platinsalmiak abzufiltrieren. Das stark verdünnte Filtrit wird mit einem großen Überschuß von konz. Ammoniak gekocht und von einem Niederschlag, der Eisen und Rhodium enthält, getrennt. In das klare Filtrat leitet man bis zur vollständigen Sättigung Salzsäuregas, wodurch das Palladium als Palladiumammoniumchlorür herausfällt, während Kupfer und etwa noch vorhandenes Eisen in Lösung bleiben. Das nach dem Glühen des gesammelten und ausgewaschenen Doppelsalzes erhaltene blauschwarze Pulver muß im Wasserstoffstrom zu Palladium reduziert werden.

B. Bestimmung des Palladiums mit Hydrazinsulfat.

Dieselbe ist in folgender Weise auszuführen: Eine gewogene Menge Metall wird in einem Becherglas mit ca. 5 ccm Königswasser übergossen und die Lösung durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade nur eingeleitet. Dann stellt man das Gefäß sofort beiseite, um das ganze ungefähr 5 Minuten sich selbst zu überlassen. Diese kleine Vorsichtsmaßregel ist sehr am Platze, damit der Lösungsprozeß am Ende so nicht zu heftig ausfällt. Ein Bedecken des Becherglases ist auf alle Falle unerläßlich.

Nach erfolgter Hauptreaktion bei gelinder Wärme kann später ohne Gefahr wieder erhitzt werden. Nunmehr wird zur Trockne abgedampft und der Rückstand von neuem mit wenig Wasser aufgenommen, dem man ungefähr 20 Tropfen verdünnte Salzsäure zufügt. Durch kurzes Stehenlassen auf dem Wasserbade erreicht man eine vollkommene Lösung, welche man schließlich mit Wasser auf ca. 120 ccm verdünnt. Die dunkelbraune Flüssigkeit enthält das Palladium als Palladiumchlorür gelöst.

Zur Bestimmung ihres Metallgehaltes wird jetzt die schwachsaure Lösung auf einem Asbestdrahtnetz bis fast zum Sieden erhitzt und hierauf das Palladium mit einem Gramm Hydrazinsulfat (in ca. 20 ccm Wasser gelöst) ausgefällt. War die Flüssigkeit genügend heiß und nicht saurer wie oben angegeben, so tritt sofort unter lebhafter Stickstoffentwickelung die Reduktion und Abscheidung des Palladiums ein. Nach weiterem Erwärmen (bis zu 20 Minuten) darf die Reaktion als beendet angesehen werden. Man läßt nun erkalten. Der schwarze, anfänglich fein verteilte Niederschlag ballt sich später in der Wärme zusammen und setzt sich nach 1—2 stündigem Stehen vollkommen als schwammartige Masse auf dem Boden des Becherglases ab

Die Wägung des Palladiums ist in einem Asbestglührörchen vorzunehmen. Wegen der schwammigen Beschaffenheit des abgeschiedenen Metalles verursacht es Schwierigkeiten, den Niederschlag quantitativ in ein gewöhnliches Röhrchen hineinzugießen, weshalb die früher empfohlenen mit einer trichterförmigen Erweiterung versehenen hierzu anzuwenden sind.

Ein trübes Durchlaufen des Niederschlages ist ausgeschlossen, da derselbe infolge seiner Beschaffenheit kaum oberflächlich in die Asbestschicht eindringt. Infolgedessen kann auch bei dem Auswaschen der Fällung mit kochendem Wasser unbedenklich die Saugpumpe zu Hilfe genommen werden.

Nunmehr wird das Röhrchen mit Inhalt in einen Trockenschrank gebracht, dessen Temperatur wenigstens 120—130° beträgt, worauf die Reduktion zu Metall durch Glühen im Wasserstoffstrome folgt. Zur Ausführung dieser Reduktion klammert man das Röhrchen etwas schräg nach oben geneigt ein, um ein Herausfallen der Substanz zu vermeiden und leitet einen lebhaften Strom von getrocknetem reinem Wasserstoff hindurch. Ist alle Luft aus dem Apparat verdrängt, so erwärmt man allmählich das Röhrchen mit einer gewöhnlichen Bunsenflamme an der

Stelle, wo sich der Niederschlag befindet. Hat man die Temperatur genügend gesteigert, so tritt selbst bei den vorliegenden geringen Mengen von Substanz ein momentanes fortschreitendes Glühen der Masse ein. Die Reduktion kann danach als beendet betrachtet werden. Bei schwacher Gaszufuhr und zu gelinder Temperatur kann aber auch das Erglühen der Masse ausbleiben. Während dieses Vorganges hat sich im kälteren Teil des Röhrchens das Reaktionswasser in Tröpfchen kondensiert. Man entfernt dasselbe mittelst einer fächelnden Flamme. Ist dieses geschehen, so hört man gleichzeitig mit dem Durchleiten des Wasserstoffes wie mit dem Erhitzen auf und läßt schließlich an der Luft, später im Exsikkator, erkalten.

Das so erhaltene metallische Palladium wird gewogen. Es hat sich beim Glühen zu einer mattsilbergrauen lockeren Masse zusammengezogen. Zur Kontrolle kann man nach der ersten Wägung das Röhrchen von neuem im Wasserstoffstrom erhitzen, um die Gewichtskonstanz festzustellen.

Die Reduktion nimmt bei einiger Übung nur wenige Minuten in Anspruch. Die Bestimmung des Palladiums, auf diese Weise ausgeführt, gibt stets sehr gute Resultate. Das Filtrat des Niederschlages darf, mit Jodkalium auf Palladium geprüft, nicht die geringste Rotfärbung zeigen, wodurch sich die Anwesenheit auch der kleinsten Menge anzeigen würde.

Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß es sich empfiehlt, die Fällung in einem Becherglase auszuführen. Bei Anwendung von Berliner Schalen setzen sich geringe Mengen des Niederschlages manchmal so fest auf den Boden derselben an, daß sie mechanisch nur schwierig zu entfernen sind.

Bei Bestimmungen, die in der Kälte oder bei einer Fällungstemperatur von 40—45° vorgenommen werden, macht man die Beobachtung, daß beim Hinzufügen des Hydrazinsalzes sich ein feiner gelblicher schüppchenförmiger Niederschlag absetzt, der sich nach kurzer Zeit schmutzig grün färbt. Stickstoff wird bei gelinden Temperaturen nicht frei. Erst nachdem sich die Flüssigkeit auf ca. 85° erwärmt hat, tritt eine lebhafte Gasentwickelung ein, während die Farbe des Niederschlages ziemlich schnell in schwarz übergeht. Die eigentliche Reduktion erfolgt also erst in der Hitze.

Anmerkung. Wie spezielle Analysen von durch Hydrazinsalze erzielte Palladiumfällungen ergaben, handelt es sich hierbei stets um ein je

nach den eingehaltenen Versuchsbedingungen sehr variierendes Gemenge von metallischem Palladium und Palladiumoxyden. Bei größeren Mengen von Metall erhält man häufig ein schwarzes Pulver, welches annähernd der Formel Pd_2O entspricht und sogar von Königswasser nur wenig gelöst wird. Vielleicht sind die in der Literatur beschriebenen Niederschläge von schwarzem metallischem Palladium, welche durch Einwirkung von Zink, Eisen, Eisenvitriol, Phosphor, Alkalien, Gerbsäure, Ameisensäure, Wasserstoffgas, Leuchtgas, Grubengas und Äthylen auf Palladiumlösungen entstehen, ebenfalls nichts anderes als Oxydgemische, war im Hinblick auf die weit energischere Reduktionskraft der Hydrazinverbindungen gegenüber den genannten Körpern mehr als wahrscheinlich ist.

35. Trennung von Palladium und Kalium.

Eine gewogene Menge Palladium nebst Kaliumchlorid wird in einem bedeckten, geräumigen Becherglase durch 5 ccm Königswasser in Lösung gebracht. Nach dem Eindampfen zur Trockne nimmt man den Rückstand mit 100—120 ccm Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure hinzugefügt waren, von neuem auf.

In der fast zum Sieden erhitzten Flüssigkeit wird das Palladium mit 1 g Hydrazinsulfat, in 20—30 ccm heißen Wassers gelöst, abgeschieden.

Diesen Niederschlag sammelt man auf einem Filter, wäscht mit heißem Wasser aus und trocknet ihn bei 95—100°. Nunmehr verascht man in einem Rose'schen Tiegel und glüht in einem lebhaften Wasserstoffstrom über einem gewöhnlichen Brenner bis zur Gewichtskonstanz. Man darf hierbei niemals das zu Metall reduzierte Oxyd im Wasserstoffstrom erkalten lassen, sondern muß zur richtigen Zeit das Einleitungsrohr nebst Flamme von dem noch warmen Tiegel entfernen, weil sonst durch Wasserstoffaufnahme, resp. im entgegengesetzten Falle durch Oxydation ein etwas zu hohes Resultat erhalten werden kann. Aus diesem Grunde ist die Bestimmung im Asbestrohr, als am sichersten, der oben beschriebenen Ausführung vorzuziehen.

Zur Bestimmung des Kaliums wird das vollkommen wasserklare Filtrat, welches mit Waschwasser ca. 200 ccm beträgt, auf ungefähr den vierten Teil seines Volumens abgedampft. Die Zerstörung des überschüssigen Hydrazinsulfats ist durch rauchende Salpetersäure zu bewirken. Zu diesem Zweck wird der Flüssigkeit die nötige Menge davon vorsichtig zugegeben und durch weiteres Eindampfen die Zerstörung vollendet. Das Ende der Reaktion kann an dem Nachlassen der Gasentwickelung leicht konstatiert

werden. Hat man nunmehr zur Trockne verdampft, so nimmt man den Rückstand mit 10—12 Tropfen verdünnter Schwefelsäure nebst der nötigen Menge Wasser auf. Die erhaltene Lösung bringt man quantitativ in einen vorher gewogenen Platintiegel und dampft in diesem auf dem Wasserbade von neuem ein. Nach dem Abrauchen der Schwefelsäure im Luftbad wird der letzte Rest derselben durch Erwärmen des Tiegels über freier Flamme vertrieben. Bei dieser Operation ist selbstverständlich mit der nötigen Vorsicht zu verfahren, um nicht durch Spritzen der Substanz Verluste zu erleiden. Zum Schluß glüht man den Platintiegel noch ungefähr 20 Minuten mit voller Flamme bis zur Gewichtskonstanz und wägt als Kaliumsulfat.

Anmerkung. Bei Verwendung von Hydrazinchlorid ist nur ein Eintrocknen und vorsichtiges Ausglühen des Trockenrückstandes im gewogenen, geräumigen Porzellantiegel erforderlich. Zur Kontrolle nimmt man noch einmal mit H_2O und etwas Salzsäure auf, filtriert, trocknet neuerdings ein und wiederholt die Wägung.

36. Trennung von Palladium und Natrium.

Zu dieser Trennung wird metallisches Palladium und Natriumchlorid angewandt. Die Ausführung ist analog der vorhergehenden.

37. Trennung von Palladium und Magnesium.

Bei der Ausführung dieser Trennung verwendet man Palladiummetall und Magnesiumsulfat.

Die 150—200 ccm betragende wässerige Lösung muß schwach salzsauer sein.

Nachdem diese Lösung bis fast zum Siedem auf einem Asbestteller erwärmt worden ist, wird das Palladium mit 0·5—0·75 g Hydrazinsulfat (in heißem Wasser gelöst) abgeschieden. Nach Zusatz des Fällungsmittels erwärmt man die Flüssigkeit zur Vollendung der Reaktion noch 15 Minuten lang auf dem Asbestdrahtnetz und läßt den entstandenen Niederschlag auf dem Wasserbade absitzen. Nach ungefähr einstündigem Stehen wird derselbe heiß in einem gewogenen Röhrchen abgesaugt, tüchtig mit heißem Wasser ausgewaschen und wie bekannt weiter behandelt. Die Bestimmung des Magnesiums kann unmittelbar ohne Benachteiligung durch das noch vorhandene überschüssige Hydrazinsulfat nach der Magnesium-Ammon-Phosphat-Methode bewerkstelligt werden.

Zu diesem Zwecke wird alles Filtrat in ein Becherglas gefüllt und auf ca. 30 ccm eingedampft. Nach dem Erkalten versetzt man diese Flüssigkeit mit 15—20 ccm Salmiaklösung (1:5) und 5 ccm starkem Ammoniak und fällt das Magnesium mit Natriumphosphatlösung aus.

Anmerkung. Vorteilhafter für die Magnesiumfällung ist es schon, wenn die Reduktion des Palladiums mit Hydrazinchlorid erfolgt.

38. Trennung von Palladium und Zink.

Bei der Trennung obiger Elemente kann man zweckmäßig Palladiummetall und Zinksulfat verwenden, woraus eine schwach salzsaure Lösung von ca. 150 ccm Volumen herzustellen ist.

Die Fällung des Palladiums wird auch hier in der Wärme mit nicht mehr als einem halben Gramm Hydrazinsulfat ausgeführt. Ist die Abscheidung des Metalles erfolgt, und hat es sich nach kurzem Stehen am Boden abgesetzt, so kocht man die Flüssigkeit noch eine Viertelstunde über einer nicht zu großen freien Flamme. Der sonst aus größeren schwammartigen Stücken bestehende Niederschlag wird durch das Kochen in eine grobe Pulvermasse verwandelt, welche sich aber trotzdem ebensogut absetzt und auswaschen läßt wie jene.

Die weitere Bestimmung des Metalles geschieht in derselben Weise wie früher. Der Niederschlag wird heiß abgesaugt, mit kochendem Wasser ausgewaschen, im Röhrchen bei 120—130° getrocknet, im Wasserstoffstrom zu Metall reduziert und als solches zur Wägung gebracht.

Die Bestimmung des Zinkes kann, ebenso wie bei Magnesium, ohne Berücksichtigung des überschüssigen Hydrazinsulfates ausgeführt werden. Das wasserklare Filtrat wird auf dem Wasserbade auf ungefähr 150 ccm eingeengt, dann in der Kälte durch direkten Zusatz von Natronkarbonat neutralisiert und schließlich das Zink mit einem geringen Überschuß von Natriumkarbonatlösung als Karbonat ausgefällt. Nach zehn Minuten langem Kochen der Flüssigkeit wird der Niederschlag nach dem Absetzen abfiltriert, mit siedendem Wasser gut ausgewaschen und getrocknet etc. Das gewogene Zinkoxyd muß eine rein weiße Farbe besitzen und in kalter verdünnter Essigsäure vollständig löslich sein.

39. Trennung von Palladium und Eisen.

Bei der Trennung dieser Elemente werden Palladiummetall und Ferrosulfat verwandt.

Da Eisenoxydulsulfat Palladium aus seinen Lösungen ebenfalls ausscheiden kann, so oxydiert man zuvörderst die kalte Lösung des Eisensalzes mit Bromwasser u. s. f. Sollte in der Flüssigkeit durch Bildung basischer Salze eine geringe Trübung entstehen, so wird dieselbe durch Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure leicht aufgehoben.

Die Trennung der beiden Elemente wird unter den bekannten Verdünungsverhältnissen hier in Siedhitze mit 0·5—0·75 g Hydrazinsulfat ausgeführt. Nachdem die Abscheidung des Palladiums erfolgt ist, kocht man noch 10—15 Minuten über einer nicht zu großen Flamme und läßt auf dem Wasserbade kurze Zeit absitzen. Der Niederschlag wird warm im Röhrchen abgesaugt, mit heißem Wasser gut ausgewaschen, wie bekannt weiter behandelt und das Palladium als Metall gewogen.

Die Bestimmung des Eisens kann hier nicht direkt ohne eine vorangegangene Zerstörung des überschüssigen Hydrazins vollzogen werden.

Dieselbe geschieht am besten durch Eindampfen der Ferrosulfatlösung unter Zusatz von rauchender Salpetersäure. Nunmehr kann aus der resultierenden Flüssigkeit nach entsprechender Verdünnung das Eisen in der üblichen Weise durch Ammoniak gefällt und bestimmt werden.

Die Trennung des Palladiums von Eisen läßt sich ebenfalls wie die bereits ausgeführten leicht und völlig genau bewerkstelligen.

40—52. Die Trennungen des Palladiums

von Calcium, Aluminium, Chrom, Uran, Mangan, Kobalt, Nickel, Cadmium, Zinn, Antimon, Arsen, Molybdän und Wolfram sind ebenfalls leicht und vollkommen genau in saurer Lösung ausführbar. Bei dem Antimon ist neben der freien Salzsäure die gleichzeitige Gegenwart von Zitronensäure erforderlich, d. h. für Gemische von ca. 0·5 g Substanz 5—6 g derselben. Im Mittel muß bei der Palladiumfällung 1 ccm konz. HCl zugegen sein bei Flüssigkeitsverdünnungen von 2—300 ccm. Durchschnittlich werden zur Abscheidung des Palladiums 25 ccm einer bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung von Hydrazinsulfat nötig sein.

Hydrazinchlorid muß nach Bedarf genommen werden. Bei Verwendung von Wolframsäure hat man außer der Salzsäure noch 2 g Weinsäure hinzuzufügen.

Anm. 1. Bei der Trennung von Palladium und Arsen wird die Anwesenheit des letzteren als Arsensäure vorausgesetzt.

Anm. 2. Eine Reihe von Versuchen, in saurer Lösung Palladium von Quecksilber, Palladium, Kupfer und Wismut zu trennen, haben vorläufig negative Resultate ergeben, da diese Metalle meist in großen Mengen mitgefällt werden. Ein Gleiches war auch der Fall für das Arsen und das Blei in natronalkalischer Lösung, sowie für das Kupfer in ammoniakalischer Lösung. Die Arbeiten über diesen Gegenstand und das Gebiet der Trennung edler Metalle von anderen werden von mir und meinen Schülern fortgesetzt.

Nachträge zu den Wasserstoffsuperoxydmethoden.

Im Anschluß an die früheren Trennungen des Mangans mit Wasserstoffsuperoxyd sind später noch diejenigen von Kalium, Natrium, Lithium, Barium, Strontium, Calcium und Magnesium mit gleich guten Erfolgen wie damals ausgeführt worden. Bei größeren Mengen von Mangansalz wie 0·1—0·3 g gelten als Grundlagen 6—10 ccm absolut reiner Eisessig, 35—40 H_2O_2 (3—5 proz.), 30—40 ganz konz. NH_3 und 50—75 destilliertes Wasser. Bei Wiederholung der Fällung löst man den Niederschlag direkt auf dem Filter mit einem Gemisch von 5 ccm Eisessig und 10 H_2O_2 u. s. f. Desgleichen kann der Eisessig durch 6—10 ccm konzentrierter Salzsäure ersetzt werden. Bei sehr kleinen Mangenmengen sind die Säurezusätze selbstverständlich entsprechend zu verringern. Unter der Voraussetzung sauberer Arbeit liefert die Methode auch hier tadellose Resultate. Für die Gruppe der Erdalkalimetalle (Barium, Strontium, Calcium) hat man im Besonderen zu beachten, daß der Manganniederschlag bestimmte Mengen davon als Karbonate mittreißt. Um dieselben daraus zu entfernen, wäscht man die Fällung genügend mit gesättigtem, ein Prozent Eisessig enthaltendem Bromwasser (1:100) aus (Spritzflaschen mit Druckball), welches mit Leichtigkeit die beigemengten Carbonate aufnimmt. Bei dem Eindampfen dieses Filtrats scheiden sich meist noch einige Milligramm Manganperoxydhydrat aus, welche man gesondert sammelt und später mit der Hauptfällung vereinigt.

Die Mangan-Magnesiumtrennung erfordert stets eine Wiederholung der Manganfällung.

Von weiteren durch meine Schüler erfolgreich bewerkstelligten Trennungen seien hier diejenigen des Chroms von Magnesium, Kalk, Strontium, Nickel und Kobalt, sowie des Quecksilbers von Eisen, ferner des Mangans und Eisens von Molybdän und vermittelst der Natronschmelze als Grundlage die Scheidungen des Zinks und Wolframs von Mangan erwähnt, deren nähere Beschreibung aber an anderer Stelle gegeben werden soll. Zum Schluß teile ich noch die gleichfalls von einem meiner Schüler ausgearbeitete Trennung des Eisens von Uran mit.

Trennung des Eisens von Uran.

Uran wird bekanntlich aus seinen Verbindungen durch Natronlauge gefällt. Desgleichen scheidet Wasserstoffsuperoxyd aus neutralen Uranlösungen einen weißen Niederschlag ab, der unlöslich im Überschusse des Fällungsmittels ist. Durch Zusatz von Natronlauge geht jedoch letzterer leicht in Lösung. Hierbei tritt eine reichliche Gasentwickelung ein, während zugleich die hellgelbe Farbe der Uranlösung in die dunklere, goldgelbe der gebildeten Uransäure übergeht. Befindet sich in einer derartigen Lösung Eisen, so wird dieses durch die Natronlauge gefällt. Auf diesen Tatsachen beruht die Trennung des Eisens und Urans durch Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge. Damit das Wasserstoffsuperoxyd vollständig auf alles Uran einwirken kann und das gefällte Eisen kein Uran einschließt und mitreißt, ist es nötig, kleine Mengen der zu trennenden Eisenuranlösung nach und nach mit einem Überschusse von Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge in Berührung zu bringen. Man erreicht dieses am vollkommensten durch tropfenweises Einfließen der Lösung vermittelst eines Tröpfeltrichters in ein Gemisch von Wasserstoffsuperoxyd, Natronlauge und Wasser. Verfährt man umgekehrt und gibt die Mischung zu der Eisenuranlösung, so tritt eine zu plötzliche Fällung des Eisens ein, infolgedessen letzteres Uranteilchen mitreißt, die dadurch der Oxydation entzogen werden. Man ist dann gezwungen, mehrere Male mit verdünnter Salzsäure den Eisenniederschlag zu lösen und wieder zu fällen, um alles Uran in Lösung zu bringen. Man sorge vor allem bei der Fällung des Eisens für den unbedingt erforderlichen Überschuß an Natronlauge, besonders bei Wiederholung derselben (der überschüssigen Lösungssalzsäure wegen). Arbeitet man wie angegeben, so wird schon durch eine einmalige Behandlung alles Uran in Lösung gehalten. Zur genauen

Kontrolle löst man den Niederschlag mit heißer, verdünnter Salzsäure auf dem Filter und filtriert in eine Mischung von Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge. Wird das gefällte Eisen jetzt abfiltriert, so muß das Filtrat völlig farblos sein (darf keinen hellgelben Schein zeigen).

Angewandt werden beispielsweise etwa 0·3 g Eisensulfat und 0·3 g Urannitrat. Die abgewogene Substanz ist in einem Scheidetrichter mit etwa 20 ccm Wasser zu lösen und die Flüssigkeit tropfenweise einer Lösung von 4 g chemisch reinem Natron in 50—75 ccm 4—6 prozent. Wasserstoffsuperoxyd unter Umrühren zuzutröpfeln. Dazu kommen noch 40—60 ccm H_2O zum Nachspülen der Tropfbirne. In einer halben Stunde etwa hat die Gasentwickelung nachgelassen und sich das feinflockige Eisenhydroxyd in der Kälte abgesetzt. Die Fällung kann in einer Porzellanschale oder in einem Becherglase vorgenommen werden. Der Niederschlag wird nun gesammelt und mit heißem Wasser ausgewaschen. Das uranhaltige, goldgelbe Filtrat ist in einer flachen Porzellanschale zu sammeln und erst nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf dem Wasserbade einzudampfen. Unterläßt man diese Vorsichtsmaßregel, so gelangt Kieselsäure in die Lösung hinein. Der ausgewaschene Eisenniederschlag wird unterdessen auf dem Filter mit möglichst wenig heißer, verdünnter Salzsäure behandelt und in eine Lösung von 6 g chemisch reinem Natron in 50 ccm Wasserstoffsuperoxyd filtriert, um die völlige Trennung des Eisens vom Uran festzustellen oder etwa eingeschlossenes, mitgefälltes Uran neuerdings zu lösen. Der Eisenniederschlag, welcher jetzt großflockig erscheint und sich schnell absetzt, wird gesammelt, gut ausgewaschen, getrocknet und als Eisenoxyd bestimmt, wonach man dasselbe durch Lösen in Salzsäure auf eine etwaige Verunreinigung an Kieselsäure prüft u. s. f. Das unter Umständen noch Uran enthaltende Filtrat der zweiten Fällung muß mit dem ersten vereinigt, ein Überschuß von Natronlauge durch Salpetersäure entfernt und alles zusammen auf dem Wasserbade vollständig eingetrocknet werden. Durch diese Operation läßt sich alles Wasserstoffsuperoxyd, welches eine direkte Fällung des Urans im Filtrate durch Ammoniak hindert, am wirksamsten beseitigen. Der Trockenrückstand wird mit Salpetersäure aufgenommen, die Lösung verdünnt, filtriert und in der Wärme das Uran mit Ammoniak gefällt. Den gut ausgewaschenen Niederschlag löst man mit heißer verdünnter

Salzsäure, verdünnt und fällt nochmals das Uran mit Ammoniak, um jede Spur mitgerissener Alkalien zu entfernen. Unterläßt man die zweimalige Fällung des Urans, so erhält man leicht zu hohe Resultate. Die schließliche Wägung des Urans erfolgt entweder als U_3O_8 oder UO_2 bezw. in beiden Formen (S. 162). Man überzeuge sich durch Lösen im Lönigswasser von der Reinheit des gewogenen Oxydes.

Metalltrennungen mit Ammoniumpersulfat.

Die ersten Arbeiten in diesem Gebiete datieren von E. Rose und mir bereits aus dem Jahre 1894 (Ber. der Deutsch. chem. Ges. XXVII, 2231). Wir sagten damals über unsere ersten gemachten Erfahrungen: „Irgend welchen Vorteil hierbei gegenüber dem Wasserstoffsuperoxyd waren wir noch nicht festzustellen in der Lage. Die fraglichen Fällungen verlangen ein sehr anhaltendes Erhitzen resp. Kochen und erhält man auch die Niederschläge nicht in den günstigen, gerade für die quantitative Verarbeitung so wertvollen Formen wie bei dem Wasserstoffsuperoxyd. Ein weiterer Nachteil besteht in der Bildung von Schwefelsäure, da sich das Ammonpersulfat gemäß der Gleichung

$$2NH_4 \cdot SO_4 + H_2O = 2NH_4 \cdot H \cdot SO_4 + O,$$

zersetzt. Abgesehen von dem Umstande, daß man also bei dem Gebrauche von überschwefelsaurem Ammon in den Metallfiltraten nicht gleichzeitig die Schwefelsäure zu bestimmen vermag, was bei der Wasserstoffsuperoxydmethode mit völliger Genauigkeit gelingt (S. 31), wirken auch besonders die erst bei der Reaktion selbst entstehenden schwer löslichen Metallsulfate unbedingt störend ein, so daß man vorläufig noch nicht an die analytische Konkurrenz des Ammoniumpersulfats mit dem Wasserstoffsuperoxyd denken darf."

Dieses zu Anfang nicht besonders aussichtsvolle Verhalten des Ammoniumpersulfats und vor Allem andere von mir in Angriff genommene wissenschaftliche Aufgaben verschoben aber die Fortsetzung der begonnenen Arbeit. Vor einiger Zeit hat nun G. v. Knorre den Gegenstand wieder aufgenommen und es gelang ihm hierbei die unmittelbare Bestimmung des Mangans neben Eisen in saurer Flüssigkeit auszuführen.[1] Bald darauf habe ich mich in Gemeinschaft mit W. Kohen von Neuem mit

[1] Zeitschr. für angew. Chem., Jahrg. 1901, S. 1159.

Trennungen durch Ammoniumpersulfat sowohl in ammoniakalischer wie in saurer Lösung (w. u. S. 181) beschäftigt, deren Hauptergebnisse im Folgenden kurz angedeutet und besprochen sind. Nach Beendigung dieser Untersuchungen haben M. Dittrich und C. Hassel eine Anzahl Trennungen mit Persulfat in salpetersaurer Lösung als Grundlage übernommen und deren Resultate kürzlich publiziert[1] und ganz neuerdings teilt H. Baubigny[2] seine Erfahrungen der Manganfällung mit Persulfat in salpeter- und schwefelsaurer Lösung mit. Dittrich und Hassel führten die folgenden Trennungen aus: Mangan von Magnesium, Zink, Aluminium, Calcium und Chrom. Auch das jetzt ebenfalls fabrikmäßig gewonnene überkohlensaure Kali hat bereits eine vorteilhafte Anwendung als Oxydationsmittel für analytische Zwecke durch Treadwell gefunden.

1. Darstellung von reinem Ammonpersulfat.

Für die analytischen Zwecke stehen im Handel das Kalium-, Natrium- und das Ammonsalz der Überschwefelsäure zur Verfügung. Am reinsten hiervon ist das Kaliumpersulfat, aber auch dieses enthält meist mehr als 1·25% Verunreinigungen an Eisen, Aluminium und Kieselsäure.

Da ferner durch das Kaliumpersulfat auch Alkali in die Analyse gelangt, außerdem dasselbe ziemlich schwer löslich ist, desgleichen von den Niederschlägen hartnäckig mitgerissen wird, so dürfte dieses Salz wohl nur selten für quantitative Zwecke verwendbar sein. Viel Vorteilhafteres läßt sich auch nicht von dem wenigstens leichter löslichen Natronsalz sagen.

Das käufliche Ammoniumpersulfat enthält große Mengen Eisen, Thonerde und Kieselsäure und ist daher auch nicht direkt zu gebrauchen. Bei der Analyse verschiedener Handelsprodukte fanden wir Verunreinigungen von 5 bis zu 6% und mehr.

Eine Reinigung durch Umkristallisieren des Salzes in der gewöhnlichen Art führt nur unter großen Verlusten an Material zum Ziele.

Deshalb benutzten wir zur Reindarstellung von Ammoniumpersulfat das folgende Verfahren: Das käufliche Produkt wird in

[1] Ber. der deutsch. chem. Ges. XXXV, 3266; XXXVI, 1286 und Chemiker-Zeitung Jahrg. 1903, Nr. 18, S. 196.

[2] Chem. Centralbl. 1903, Bd. I, S. 786.

heißem Wasser gelöst bis zur Sättigung des letzteren. Es muß hierbei die Vorsicht angewandt werden, daß die Temperatur nie über 95% steigt, da sonst eine heftige Zersetzung unter starker Gasentwickelung vor sich geht.

Es wird nun noch soviel Ammoniak zu der Lösung hinzugefügt, daß dieselbe schwach danach riecht. Nach der vollständigen Ausscheidung der vorhandenen Verunreinigungen filtriert man. Das Abfiltrieren kann aber nicht mittelst eines Papierfilters geschehen, da dasselbe angegriffen wird, sondern man hat sich hierzu der Porzellansiebplatte mit Asbestauflage zu bedienen. Durch vorsichtiges Saugen gelingt es leicht, eine klare Persulfatlösung zu erhalten. Alle diese Operationen müssen aber ohne große Verzögerungen ausgeführt werden, da man sonst von neuem Kieselsäure aus den Glasgefäßen in die Lösung bekommt. Das klare Filtrat wird nun nach Abkühlen auf etwa 30° in das doppelte Volumen kalten Alkohol eingetragen, wobei sich das Persulfat als Kristallmehl auscheidet.

Nach halbstündigem Stehen unter guter Eiskühlung hat sich der größte Teil des Persulfats abgeschieden und wird sodann auf einem geräumigen Trichter, der mit einem weit durchlöcherten Platinkonos abgeschlossen ist, unter Saugen gesammelt. Das Auswaschen geschieht zuerst mit Alkohol und am Ende mit Äther. Das Trocknen erfolgt am besten bloß an der Luft und vollzieht sich rasch, sobald man nur für eine gehörige Ausbreitung des Materials Sorge getragen hat. Ein alkoholhaltig bleibendes Präparat unterliegt beim Aufbewahren einer teilweisen Zersetzung.

2. Allgemeines.

Ein Vorteil, welchen das Persulfat vor dem Wasserstoffsuperoxyd besitzt, besteht wohl in seiner Eigenschaft, ohne weiteren Zusatz von Alkali die Chromsalze leicht zu Chromaten zu oxydieren. Dieser Prozeß verläuft rasch und glatt, was vielleicht dem bei der Reaktion in statu nascendi gebildeten Wasserstoffsuperoxyd zuzuschreiben ist.

Die Oxydation von der neutralen Lösung aus wird im allgemeinen so ausgeführt, daß man das betreffende Chromsalz in etwa 100 ccm Wasser löst und auf dem Asbestdrahtnetze zum Sieden erhitzt, worauf man die erforderliche Menge Persulfat in Substanz hinzufügt. Es entsteht hierbei eine rote Lösung von dichromsauren Salz.

Bei der Oxydation des Mangans zu Mangandioxyd beobachtet man dann leicht ein konstantes Plus, wenn man die Fällungen in gewöhnlichen Bechergläsern vornimmt, welche von ammoniakalischem Persulfat erheblich angegriffen werden. Man darf daher unter solchen Verhältnissen nur in glatten Berliner Schalen, am besten in geräumigen Platinschalen arbeiten. Auch die Jenaer Gläser bieten bei längerem Gebrauch keinen genügenden Schutz dagegen.

3. Fällung des Mangans durch Ammonpersulfat bei Gegenwart von Ammoniak.

Als eine bemerkenswerte Erscheinung bei der Fällung des Mangans bei Abwesenheit anderer Metalle wurde beobachtet, daß die Fällung des Mangansuperoxydes unter manchen Fällungsbedingungen nicht so günstig von statten geht wie bei einer gleichzeitigen Anwesenheit anderer Metalle. Bei Abwesenheit solcher ist die Fällung mehr pulverig, während sie dort flockig gerät. Sie hat große Neigung, sich am Boden und an den Wänden des Gefäßes festzusetzen und läßt sich dann schwierig quantitativ auf das Filter bringen. Größere Mengen von Ammonsalzen verbessern die Form der Fällung. Zur Ausführung der Manganbestimmung werden 0·5—0·75 g Ammonmangansulfat in 300 ccm Wasser gelöst und auf Wasserbadhitze gebracht. Sodann setzt man gesättigte Persulfatlösung unter Rühren mit einem Glasstabe hinzu und beobachtet genau den Moment, wo eine Bräunung der Flüssigkeit beginnt.

Sobald dies der Fall, werden unter gutem Rühren etwa 20 ccm konz. Ammoniak hinzugefügt, worauf sich die Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat glatt vollzieht. Durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade ballt sich der Niederschlag gut zusammen und läßt sich jetzt bequem abfiltrieren.

Eine andere Methode zur Fällung des Mangans besteht darin, daß man die konz. Mangansalzlösung in dünnem Strahle zu einem Gemisch von Persulfat und Ammoniak zufließen läßt. Jedoch ist die erstere Methode, wobei sich der Niederschlag großflockig zusammenballt, vorzuziehen. Als sehr zweckmäßig hat es sich auch erwiesen, bei alleinigen Manganbestimmungen stets wenige Tropfen Kupfersulfatlösung vorher hinzuzusetzen und erst dann die Fällung vorzunehmen.

Wegen der in ziemlichen Mengen vorhandenen Schwefelsäure ist bei allen Trennungen mit Persulfat ein überaus gutes Auswaschen der Fällungen nötig. Bei sehr geringen Mengen Mangansalz erfolgt die Ausscheidung des Niederschlages beim längeren Stehenlassen in der Kälte.

Eine allzugroße Menge Ammonsalze (über 20 g) beeinträchtigt wie überall die Vollständigkeit der Fällung (s. S. 33 und 53). Der Niederschlag hat nach dem Veraschen und Glühen eine schön hellbraune Farbe.

Spuren von Beimischungen fremder Metalloxyde verändern dieselbe bereits ganz ersichtlich. In dem Filtrate darf nach entsprechendem Eindampfen zur Trockne und Verjagen der Ammonsalze kein Mangan nach den bekannten empfindlichsten Methoden nachzuweisen sein. Die Fällung mit Persulfat ist daher eine ebenso scharf quantitative wie die mit Wasserstoffsuperoxyd.

4. Trennung des Mangans von Kupfer.

Die Trennung von Mangan und Kupfer kann nur bei Anwesenheit kleinerer Kupfermengen mit einmaliger Fällung des Mangans ausgeführt werden. Sowie größere Mengen Kupfer vorliegen, ist eine doppelte Fällung des Mangans nötig, was wohl mit der großen Menge vorhandener Schwefelsäuren zusammenhängt.

Der Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat ist bei Gegenwart von Kupfer großflockig, von dunkelbrauner Farbe und setzt sich gut ab.

Zur Ausführung einer Trennung werden Manganammon- und Kupfersulfat in etwa 400 ccm Wasser gelöst und auf dem Wasserbade erhitzt. Kochen auf freier Flamme ist nicht anzuraten, da das Mangan sich dann gerne an den überhitzten Stellen festsetzt. Je nach der Menge der vorhandenen Substanz wird eine entsprechende Menge Persulfat hinzugefügt und, sobald die Bräunung eintritt, mit Ammoniak (etwa 20 ccm) übersättigt.

Bei geringen Mengen Kupfer ist natürlich weniger Ammoniak zu nehmen. Den Niederschlag läßt man nunmehr auf dem Wasserbade absetzen und filtriert dann die klare überstehende Flüssigkeit ab. Den in der Schale verbliebenen Rückstand behandelt man auf dem Wasserbade mit 250 ccm Wasser und 30 ccm 25prozent. Ammonacetat und filtriert nach einer halben Stunde wieder, indem man jetzt den ganzen Niederschlag mit auf das Filter bringt.

Hier wird derselbe nochmals mit heißer verdünnter Ammonacetatlösung gewaschen und am Schluß besonders Filter nebst Filterrand reichlich mit kochendem Wasser ausgesüßt.

War viel Kupfer zugegen, so muß das Mangan durch wenig Salzsäure und einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd nochmals in Lösung gebracht und auf analoge Weise zum zweiten Mal gefällt werden.

Der Niederschlag wird feucht verascht und als Manganoxyduloxyd gewogen. Zur Erkennung von Kupfer bei dem erhaltenen Oxyd dient bereits dessen Farbe. Erscheint dieselbe gleichmäßig hellgelb, so ist auch kein Kupfer zugegen, zeigen sich aber nur wenige dunklere Flecke, so werden die Reaktionsproben auch Kupferspuren aufweisen.

Die alles Kupfer enthaltenden Filtrate sind auf etwa 300 ccm einzudampfen und entweder durch Hydrazinsulfat und Natronlauge (S. 33 und 39) oder durch Schwefelwasserstoff zu fällen.

5. Trennung des Mangans von Zink.

Ganz analog der Trennung des Mangans von Kupfer gestaltete sich diejenige von Zink. Die Neigung des Kupfers mit in den Manganniederschlag zu gehen, war auch beim Zink vorhanden. Längeres Erhitzen mit viel Ammoniak und mehrmaliges Abgießen der klaren Flüssigkeit von dem Niederschlage, welcher nochmals mit Ammonacetatlösung ausgekocht wird, ist aber ein wirksames Mittel, um den Niederschlag unmittelbar zinkfrei zu machen.

Es werden wieder die betreffenden Salze in 300—400 ccm Wasser gelöst und auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Zusatz von Persulfat erfolgt sodann, wie oben angegeben, die Ausfällung mit überschüssigem Ammoniak. Hierbei ist es jedoch ratsam, vorher eine Säure zuzusetzen, um die Löslichkeit des Zinkhydroxydes durch Ammonsalzbildung zu fördern. Als Säure, welche sich hierfür am besten eignet, nehme man chemisch reine Essigsäure und zwar bis zu 10 ccm. Der Manganniederschlag wird gut mit ammoniakalischer Ammonacetatlösung ausgewaschen und nach dem Veraschen als Manganoxyduloxyd gewogen. Bei zweimaliger richtiger Manganfällung verbleibt alles in Zink gelöst, häufig wird man aber auch mit einer Fällung auskommen.

Die vereinigten Filtrate der Manganfällungen werden zur Trockne verdampft, durch Glühen die Ammonsalze vertrieben,

das zurückbleibende Zinksalz in wenig Salzsäure gelöst, filtriert und nach entsprechendem Verdünnen als Zinkkarbonat gefällt. Durch Glühen wird dasselbe in Zinkoxyd übergeführt und als solches gewogen.

Anmerkung. Ein geringfügiges Plus bei der Kupfer-Zink-Mangan-Trennung rührt meistens von der Verwendung nicht genügend reinen Analysenmaterials bezw. von unreinen Reagentien oder Kieselsäure her. Auch gewöhne man sich daran, jedwedes Analysenmaterial nur direkt abzuwägen und nicht Lösungen von bestimmtem Gehalt zur analytischen Kontrolle zu benutzen, was nur allzuleicht unter den verschiedenen Temperaturverhältnissen, nicht eingestellten Gefäßen und beliebiger, d. h. wechselnder Arbeitsausführungen zu nicht unbedeutenden Versuchsfehlern führt. Gewiß ist es sicherer und weniger zeitraubend, für jede Analyse stets auch die Substanzen abzuwägen, als die Maßanalyse in absolut genauester Grundlage mit der Gewichtsanalyse so zu verbinden, daß auch deren Grundlage gewahrt bleibt. Die aus unrichtiger Entnahme der Flüssigkeiten sich einschleichenden Versuchsfehler betragen meist mehr als ein 1 mg.

Bei der nunmehr folgenden zweiten Klasse der Persulfat-Trennungs-Methoden wird von der Eigenschaft des Persulfats, Chrom leicht in saurer Lösung zu oxydieren, Gebrauch gemacht. Die eigentlich neutralen Ausgangslösungen säuern sich durch den Reaktionsvorgang von selbst stark an. In einzelnen Fällen erfolgte auch von uns ein vorausgehender Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure oder Essigsäure. Bei den speziellen Oxydationen der Chromiverbindungen zu Chromaten wird dies aber im Interesse der Trennungen wohl nur selten erforderlich sein.

Man kann entweder zuerst oxydieren und dann die Fällung der klaren Lösung ausführen, oder auch schon vorher das Fällungsmittel zusetzen und darauf erst oxydieren. Die Oxydationen mit Ammonpersulfat bieten den Vorteil, daß man in den Filtraten das freie fixe Alkali ebenfalls bestimmen kann, wenn nicht das zu trennende Metall mit Natron oder Kali abgeschieden werden muß, wie dieses z. B. bei Gegenwart von Nickel und Zink geschieht.

6. Trennung des Chroms von Aluminium.

Bei dieser Trennung hat man nur darauf zu sehen, daß das Chrom vollkommen zu Chromat oxydiert wird, denn nur durch ein ungeübtes und ungenaues Arbeiten wird die spätere Tonerdefällung chromhaltig ausfallen.

Zur Ausführung werden die entsprechenden Mengen Chromalaun und Tonerdealaun in einer Platinschale in etwa 100 ccm

Wasser in der Wärme gelöst und nach Zusatz von etwa 5 g Persulfat zum Sieden erhitzt, bis die Lösung eine rein rotgelbe Farbe angenommen hat. Nachdem die Gasentwickelung beendet ist, wird auf 400 ccm verdünnt und soviel Ammoniak hinzugefügt, daß die Flüssigkeit eben danach riecht. Durch Digerieren auf dem Wasserbade wird das Aluminium zusammengeballt und nun die klare obenstehende Flüssigkeit abfiltriert. Der Niederschlag wird in der Schale unter gutem Rühren mit einem Glasstabe eine Viertelstunde auf dem Wasserbade nach Zusatz einer schwach ammoniakalischen Ammonpersulfatlösung erhitzt und schließlich abfiltriert. Man achte darauf, daß das Filter nicht leer läuft und wasche den Niederschlag durch siedendes Wasser recht gut aus, da sonst das Aluminium Spuren von Chrom einschließen kann.

Nach dem Trocknen wird das Aluminiumhydroxyd in einem Platintiegel verascht und als Aluminiumoxyd gewogen. Die geringsten Spuren Chrom färben das Aluminiumoxyd grünlich, so daß man eine Beimengung sofort erkennen kann. Sind bei der ersten Fällung der Tonerde Spuren von Chrom mitgerissen, so ist dieser Niederschlag nach dem Auswaschen wieder zu lösen und nochmals einer entsprechenden Persulfatbehandlung zu unterwerfen, die sicher eine reine Tonerde liefert.

Die Bestimmung des Chroms im Tonerdefiltrate erfolgt entweder als Bleichromat, oder nach Reduktion mit Hydroxylamin als Chromoxyd.

7. Trennung des Chroms von Eisen.

Eisen und Chrom können auf dieselbe Art getrennt werden, wie Aluminium und Chrom. Die Dauer einer solchen vollständigen Oxydation beträgt nur wenige Minuten. Man verfährt hier am besten so, daß man zuerst in saurer bezw. neutraler Lösung oxydiert und dann das Eisen durch Zusatz von Ammoniak fällt.

Die Ausführung der Oxydation geschieht in einer Platinschale auf die folgende Art: Die entsprechenden Mengen Eisen und Chromalaun werden in 100 ccm Wasser gelöst und durch Zusatz von etwa 5 g Persulfat in der Kochhitze oxydiert. Das Eisen wird darauf durch Zusatz von etwa 25 ccm Ammoniak zu der kochenden Lösung gefällt, nach einviertelstündigem Digerieren auf dem Wasserbade nur die Flüssigkeit vorsichtig durch ein Filter gegossen und der rückständige Niederschlag nochmals mit schwach ammoniakalischem Wasser ausgekocht, nun erst auf

das Filter gebracht und mit kochendem Wasser ausgewaschen. Nötigenfalls ist die Fällung unter erneutem Zusatz von etwas Ammonpersulfat zu wiederholen. Das erhaltene Eisenoxyd muß anhaltend kräftig zur Entfernung von mitgerissenen basischen Sulfaten geglüht sein.

Das Chrom des Filtrats wird nach genügendem Einengen der Filtrate und Reduktion mittelst Hydroxylamins als Trihydroxyd gefällt.

8. Trennung des Chroms von Mangan.

Auch hier verläuft die Trennung durch Oxydation mittelst Persulfats in saurer Lösung glatt und ist bei sorgfältigem Arbeiten eine einmalige Fällung genügend. Die Ausführung geschieht genau wie bei der Trennung von Chrom und Eisen. Das Mangan fällt sehr schön aus und hat, wenn man nur auf dem Wasserbade arbeitet, nicht die Neigung, sich an den Schalenwandungen festzusetzen. Bei sehr geringen Mengen Mangan läßt man nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade im Interesse der vollständigen Fällung einige Stunden resp. über Nacht in der Kälte stehen. Es fallen dann auch die geringsten Spuren Mangan aus.

Das Chrom ist wieder nach Vereinigen der Filtrate und Einengen derselben auf etwa 300 ccm durch Hydroxylamin und Ammoniak zu fällen.

9. Trennung des Chroms von Nickel.

Die Ausfällung des Nickels erfolgt aus der mittelst Persulfat oxydierten sauren Lösung durch Natronlauge. Der Nickelniederschlag läßt sich verhältnismäßig gut auswaschen. Doch ist vor dem vollständigen Abfiltrieren mehrmals von dem Niederschlage in der Schale abzugießen und letzterer mit Wasser auszukochen. Die Wägung des Nickels geschieht zunächst als Nickeloxyd und metallisches Nickel. Zwecks Kontrole wird dann noch das Nickel im Wasserstoffstrome in metallisches Nickel übergeführt.

10. Trennung des Chroms von Zink.

Die Trennung von Chrom und Zink geschieht nach der vollendeten Oxydation des ersteren in saurer Lösung durch Ausscheidung des letzteren als Karbonat. Will man zur Erleichterung der Zinkfällung die Gegenwart von Ammonsalzen vermeiden, so

kann man sich auch hier zur Chromoxydation des gereinigten Kaliumpersulfats bedienen.

Die so erhaltene klare Lösung wird jetzt etwa 400 bis 500 ccm verdünnt und bis zum Sieden erhitzt. Man nimmt sie alsdann vom Feuer und setzt vorsichtig soviel Natriumkarbonat hinzu, als zur Herstellung einer schwachen, beim Umrühren nicht verschwindenden Zinkkarbonatfällung erforderlich ist.

Nunmehr setzt man dasselbe Quantum Natriumkarbonat, welches man bis zu diesem Punkte verbrauchte, nochmals hinzu und kocht 5 Minuten lang. Das gefällte Zinkkarbonat setzt sich hierauf sehr gut am Boden ab.

Man kann die klare, chromhaltige Flüssigkeit bis auf einen kleinen Rest abgießen, ohne Niederschlagsteilchen auf das Filter zu bringen. Das Auskochen des Zinkkarbonats braucht nur einmal zu geschehen, da der körnige Niederschlag kein Chrom zurückhält. Das abfiltrierte Zinkkarbonat wird nach sorgfältigem Waschen getrocknet und in bekannter Weise gewogen.

Bei richtiger und sauberer Arbeitsweise resultiert ein durchaus von Chromspuren freies Zinkoxyd, andernfalls muß Oxydation und Fällung mit dem Zinkkarbonat wiederholt werden.

Sechster Abschnitt.

Analyse der Sulfide (Arsenide).

1. Auf trocknem Wege.

a) Sauerstoffmethode.

α) Nur O-Gas. β) O- und HCl-Gas.

Anhang: Trennung von Co und Ni.

b) Potasche — Salpeterschmelze.

2. Auf flüssigem Wege.

a) Direkte Lösungen. b) Zersetzung mit HCl im CO_2-Strome.

Analyse der Sulfide.

A. Durch Glühen in einem Sauerstoffstrome.[1]

Hierzu ist der folgende Apparat erforderlich (s. S. 189):

Die Verbrennung der betreffenden Sulfide geschieht in einem durch konz. Schwefelsäure und Natronkalk getrockneten ($t + r$ Sauerstoffstrome, welcher dem Gasometer G entnommen wird. Zur Verwendung gelangt 0·6—0·75 g ganz feines Pulver, denn gröbliche Körnchen oxydieren sich nicht vollständig. Man wägt dasselbe in einem Wägeröhrchen ab und schüttet es direkt in die zuvor leer gewogene Verbrennungsröhre a, im Schenkel s etwa haften gebliebene Substanzspürchen durch loses Aufklopfen und Nachputzen (Federfahne) mit der Hauptmenge vereinigend, wobei man gleichzeitig auf eine zweckmäßige Verteilung der Substanz im Rohre Rücksicht nimmt. In die Vorlagen b, c, d und e kommt entweder das erforderliche Volumen $\triangle$ eines wenigsten dreiproz. schwefelsäurefreien Wasserstoffsuperoxyds[2] oder in Ermangelung desselben Bromwasser, welch letzterem aber in den Vorlagen selbst noch etwas reines Brom zugefügt werden muß, und zwar für Vorlage b $^1/_2$—1 ccm, für c und d je 2—3 Tropfen. Der Erlenmeyer e enthält bei Benutzung von Wasserstoffsuperoxyd mit dem

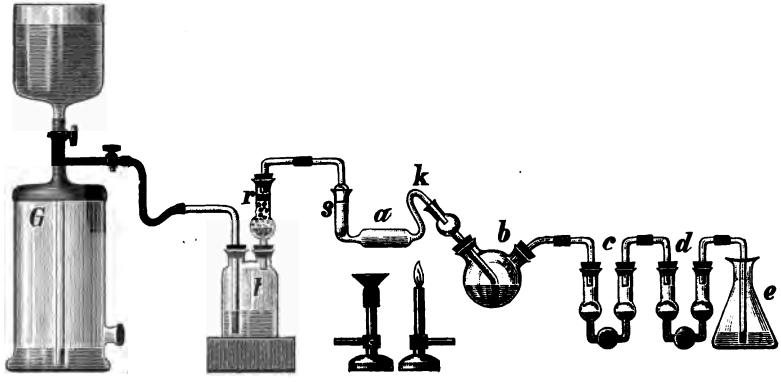
---

[1] Literatur: Z. anal. Chem. **12**, 32 und 212; Journ. prakt. Chem. **40**, 237: **41**, 566; **45**, 94 und 103; Z. anorg. Chem. **6**, 303; **12**, 129 und 358.

[2] Vgl. dessen Reindarstellung S. 48. Es ist in den Vorlagen genügend ammoniakalisch zu machen.

gleichen Volumen Wasser verdünntes Reagens, dagegen bei Bromwasser-Füllung Natronlauge bezw. Alkohol zur Aufnahme der mitgerissenen Brom- und Bromwasserstoffdämpfe. Als Absorptionsgefäße können auch sehr vorteilhaft die S. 242 beschriebenen, mit Einschliff versehenen VOLHARDTschen Kugelkölbchen angewandt werden.

Die Erhitzung der Substanz erfolgt mit einem Schlitzbrenneraufsatz, der auf die im Laboratorium gebräuchlichen Lampen



Figur 25.

paßt, event. nach Einschiebung von etwas Asbestpapier. Man erhitzt zuerst entsprechend der leichteren oder schwereren Oxydierbarkeit des vorliegenden Sulfides nur ganz schwach, später stärker solange, bis alles entstandene Sulfat sicher vollkommen zersetzt ist. Durchschnittlich wird man hierzu $^1/_2$—1 Stunde gebrauchen. Pyrit zersetzt sich sehr leicht und bildet neben schwefliger Säure auch viel ölige Schwefelsäure; noch leichter oxydiert sich der Kupferkies; während bei der Zinkblende vorwiegend schweflige Säure entsteht und die Einwirkung des Sauerstoffs etwas träger erfolgt, so daß hier besonders auf die Verwendung eines recht feinen Pulvers und auf ein genügend langes Glühen zu achten ist. In keinem Falle braucht man so stark zu glühen, daß sich das Glas erweicht und aufbläht. Bei genauer Beobachtung der Vorgänge: Aussehen des Oxydes, Aufhörung der Selbsterglühung, Nachlassen der Dampfbildung in den ersten Vorlagen u. s. f. wird man bald ersehen, wann das Glühen zu unterbrechen ist. Danach lasse man den Apparat durch Kleinschrauben der Flamme recht allmählich erkalten, auch achte man darauf, den

anfänglich lebhaft zu nehmenden Gasstrom gemäß dem Verlauf der Oxydation und der Absorption zu regulieren. Man vergesse nicht, ab und zu das Knierohr *s*, sowie die Schliffstelle *k* mit einer zweiten bereit gehaltenen gewöhnlichen Gasflamme fächelnd zu erhitzen, damit dort keine Schwefelsäure zurückbleibt.

Anmerkung. Zur bequemen, äußerst sauberen Einführung der Substanz in das Verbrennungsrohr *a* benutze ich seit geraumer Zeit besondere Einfüllröhren aus dünnem Glas mit Trichteransatz, so daß das feine Pulver direkt in das Hauptrohr zu liegen kommt.

I. Pyrit [LXI].*

Angewandtes Material = 0·75 g; Dauer der Erhitzung gleich $^3/_4$ Stunden.

Nach Beendigung der Verbrennung wird bei Wasserstoffsuperoxydfüllung der Inhalt sämtlicher Vorlagen sorgfältigst in ein größeres Becherglas gegeben, mit 10 ccm verdünnter Salzsäure, 5 ccm verdünnter Salpetersäure und ebensoviel Alkohol (zur Zerstörung von Überschwefelsäure) versetzt, zur Hälfte auf dem Asbestteller konzentriert und mit Bariumchlorid (S. 12 u. 18) gefällt. Das Filtrat von dem Bariumsulfat kann später nach der Entfernung des überschüssigen Bariumchlorids durch Schwefelsäure u. s. f. mit Schwefelwasserstoffgas oder Thioessigsäure (Ber. **27**, 3437 und **28**, 1204) auf die Gegenwart geringer Spuren von Arsen geprüft werden.

Waren die Vorlagen *b*, *c* und *d* mit Bromwasser beschickt, so verdampft man in einer Porzellanschale, bis alles Brom entwichen und verfährt dann wie oben.

Das restierende Eisenoxyd kann, wenn der Pyrit sehr rein, kontrollweise direkt im Apparate selbst gewogen werden (vgl. oben). Anderenfalls schüttet man 5 ccm konz. Salzsäure in das Rohr, erwärmt im Wasserbade bis zur völligen Lösung des Eisens, spült alles in eine Porzellanschale, dampft darin zur Trockne (Wasserbad), durchfeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, löst, filtriert den unlöslichen Teil (Quarz) zur Wägung für sich ab und fällt das Eisenfiltrat zur Bestimmung des Eisens in der Kochhitze mit Ammoniak (S. 18).

Anm. 1. Man braucht nicht alles Eisen im Apparat selbst zu lösen, sondern kann auch, nachdem die Säure einige Zeit eingewirkt hat, quantitativ in eine Porzellanschale überspülen und darin den Lösungsprozeß vollenden.

Anm. 2. Die vollständige Vertreibung des freien Broms bei der Schwefelsäurelösung ist notwendig, weil Bariumsulfat in Bromwasser spurenhaft löslich ist.

Anm. 3. Etwa vorhandene Spuren von Kupfer, Zink und Nickel werden durch Wasserstoffsuperoxydammon (S. 68) und weiterhin durch Rhodankalium (Kupferfällung S. 34 und 42) und Natron (Nickel und Zink S. 44) geschieden.

Anm. 4. Das quantitative Ausspülen des Ansatzrohres von *k* kann auch durch ein mehrmaliges Eintauchen in ein schmales und langes, mit Wasser aufgefülltes Reagensrohr erfolgen.

War auch Blei dabei, so befindet sich dieses als Hyperoxydhydrat bei der Eisenfällung und ist in reichlich salzsaurer bezw. schwefelsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff[1] zu trennen. Liefert die oben in den Vorlageflüssigkeiten angestellte Arsenprobe ein positives Ergebnis,[2] so fällt man aus der Eisenchloridlösung[3] Kupfer und Arsen bei Gegenwart von wenigstens 5 ccm konz. freier Schwefelsäure und trennt die letzteren nach S. 114. Ist auch hier gleichzeitig Blei vorhanden, so trennt man Arsen, Blei und Kupfer entweder mit Natriumsulfid, welches das Arsen löst, und Blei und Kupfer nach S. 103, oder man verflüchtigt das Arsen zuerst als Arsenchlorür (w. u.).

II. Zinkblende [LXII].*

Angewandte Substanz = 0·6 g in Form feinsten Pulvers; Dauer der Erhitzung $^3/_4$—1 Stunde.

Die Verarbeitung der Vorlagenflüssigkeit ist die nämliche wie bei I, auch hier stelle man nach Ausfällung der Schwefelsäure u. s. w. eine Prüfung auf Arsen an.

Der Glührückstand im Rohre wird bei Wasserbadwärme in starker Salzsäure gelöst, die Lösung eingetrocknet (Wasserbad), der Rückstand noch warm mit höchstens 5—10 Tropfen verdünnter Salzsäure befeuchtet unter nachträglicher Zufügung von Wasser

[1] Bei Gebrauch der Schwefelsäure-Alkoholmethode müßte das Eisen aus dem Bleisulfatfiltrat mit Ammoniumsulfid gefällt werden (Gegenwart von organischer Substanz!), was langwieriger wäre.

[2] Der erhaltene Niederschlag von Schwefelarsen ist aufzubewahren zur späteren Vereinigung mit dem bei dem Eisen gebliebenen Arsen.

[3] Natürlich hat in diesem speziellen Falle die Auflösung des Eisenoxyds unter Zusatz der nötigen Menge konzentrierter Salpetersäure zu geschehen (Verpflüchtigung von Arsen!). Desgleichen sind den vereinigten Vorlageflüssigkeiten einige Tropfen der letzteren beizufügen.

(4—6 ccm), die vorhandene Kieselsäure abfiltriert und nun das Zink von Eisen durch Wasserstoffsuperoxyd getrennt. Zu diesem Zweck setzt man zu dem 25—50 ccm betragenden Filtrat 10 ccm reinen Eisessig und schüttet dasselbe in ein Gemisch von 50 ccm konzentriertem Ammoniak und 25 ccm Wasserstoffsuperoxyd, erwärmt $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde bedeckt auf dem kochenden Wasserbade und filtriert alsdann vom Eisen ab, welchen Niederschlag man zuerst mehrere Male mit (in einem Reagensglase) rasch aufgekochtem Ammoniak wäscht,[1] später mit verdünntem und am Ende nur mit Wasser (Platindeckelprobe). Das im Porzellantiegel gewogene Eisenoxyd muß zinkfrei sein (Probe).[2] Das Filtrat vom Eisen wird vollkommen eingedampft, der Rest mehrmals mit 25—50 ccm kochendem Wasser aufgenommen und von neuem verdunstet, alsdann der Trockenrückstand auf dem Nickelbade mit Fletschersiebbrennner $^1/_2$—1 Stunde kräftig erhitzt, worauf nach dem Lösen in Wasser und einigen Tropfen Salzsäure die direkte Ausfällung des Zinks mit Natriumkarbonat erfolgen kann (vgl. S. 41). Man achte auf einen richtigen Sodaüberschuß und erhitze den Niederschlag so lange, bis die noch vorhandenen Spuren von Ammoniak völlig ausgetrieben sind.[3] Das Filtrat von Zinkkarbonat wird mit $(NH_4)_2S$ auf Ausgefälltsein geprüft. Das gewogene Zinkoxyd löse man in kalter verdünnter Essigsäure und untersuche einen etwaigen Rückstand auf Kieselsäure, Nickeloxydul und Kupferoxyd.

Anmerkung. Verunreinigungen des Zinkblendematerials an Arsen, Blei, Kupfer und Nickel sind nach den bei I. besprochenen Grundlagen zu bestimmen.

III. Kupferkies [LXIII].*

Angewandte Menge = 0.75—1 g feines Pulver. Die Oxydation desselben geht leicht von statten und dauert $^1/_2$—1 Stunde.

Verarbeitung des Vorlageninhalts wie bei I und II; am Ende

[1] Man gieße das Ammoniak den Filterrand entlang auf, den Trichter dabei drehend. Auch ist eine vorausgehende äußerst wirksame Behandlung mit ammoniakalischem Ammonacetat gestattet (S. 65).

[2] Das im Achatmörser fein zerriebene Präparat vermischt man mit verdünnter Essigsäure 1 : 6, gießt durch ein Doppelfilterchen und versetzt mit NH_3 und $(NH_4)_2S$ = weißes Zinksulfid.

[3] Will man sich von dieser Vorsichtsmaßregel ganz unabhängig machen, so glüht man den ursprünglichen Luftbadrückstand auf direktem Feuer (S. 66) bis zur vollkommenen Verjagung der Ammonsalze.

Probe auf Arsen. Der Rückstand im Rohre wird wiederum in starker Salzsäure gelöst, die Kieselsäure abgeschieden und im Filtrate das Eisen vom Kupfer mit Wasserstoffsuperoxyd getrennt. Hierzu wird diese, nur kleinste Mengen von Salzsäure enthaltende, gering volumige kalte Lösung mit 15—20 ccm Eisessig versetzt und in ein bereit gehaltenes Gemenge von 50 ccm konz. Ammoniak und 30 ccm Wasserstoffsuperoxyd gegossen, die Fällung $^1/_2$ Stunde auf siedendem Wasserbade bedeckt erhitzt filtriert und das Eisen wiederholt mit kochendem Ammoniak gewaschen, zum Schluß nur mit heißem Wasser (vgl. erste Fußnote für III).

Die ammoniakalische Kupferlösung trocknet man ein, am Ende unter wiederholtem Zusatz von etwas Wasser, erhitzt sodann eine Stunde im offenen Luftbade, löst von neuem und fällt nun das Kupfer in der Kochhitze mit reiner Natronlauge unter so langer Erhitzung des Niederschlags, bis man kein Ammoniak mehr riecht (vgl. S. 66) und die Flüssigkeit vollkommen farblos erscheint. Das auf einem nicht zu kleinen Filter gesammelte Kupferoxyd muß recht anhaltend mit kochendem Wasser ausgewaschen werden (Platindeckelprobe), worauf man bei 90° gut trocknet, Filter und Niederschlag trennt, das Filter für sich in einem Porzellantiegel verbrennt, die restierende Asche mit einigen Tropfen starker Salpetersäure eintrocknet und jetzt erst die Hauptmenge Kupferoxyd hinzugibt zum Ausglühen und Wägen.

Will man das Kupfer als Kupfersulfür herausfällen, so füge man zur stark verdünnten Lösung wenigstens 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure und verfahre dann wie auf S. 39. Es ist auch unter Umständen empfehlenswert, das gesammelte ausgewaschene Kupfersulfür in Salpetersäure wieder zu lösen (S. 230), danach bis zur Hellfarbigkeit des ausgeschiedenen Schwefels zu kochen, ehe man ihn abfiltriert, die Kupferlösung einzutrocknen etc. und jetzt mit Natronlauge zu fällen.

Enthält der vorliegende Kies kleine Mengen von Zink und Nickel, so fällt man besser das Kupfer als Rhodanür mit einer abgewogenen Menge von Rhodankalium (vgl. S. 42), wobei Zink und Nickel gelöst bleiben. Zu deren Bestimmung dampft man das Kupferrhodanürfiltrat unter Zusatz von Königswasser zur Trockne, nimmt wieder mit salzsaurem Wasser auf, filtriert von unlöslichen Ausscheidungen ab und trennt die beiden Metalle mit Natronlauge nach S. 44.

IV. Zinnober [LXIV].*

Man nehme zur Analyse 0·6—0·75 g zerriebenes Material und bediene sich zur Erhitzung der Substanz wieder des Flachbrenners (als Aufsatz für die gewöhnlichen Gasbrenner). Der Zinnober verbrennt und destilliert unter blauer Flammenerscheinung und Erglühen äußerst leicht über, demgemäß man die anzuwendende Hitze zu regulieren hat. Zum Weitertreiben der Zersetzungsprodukte verwendet man gleichzeitig eine 2—3 cm hohe Gasflamme. Geht nach Verlauf von 20—30 Minuten Glühdauer nichts mehr über und hat man mit beweglicher Flamme alles im Knierohre und der Einschliffpartie des Apparates haften gebliebene Quecksilber verjagt, so läßt man allmählich im verlangsamten Gasstrome erkalten und sammelt die Vorlageflüssigkeiten (verdünnte Salpetersäure) in einer großen flachen Porzellanschale. Das das sublimierte metallische Quecksilber enthaltende Kugelrohr muß besonders mit heißer Salpetersäure ausgespritzt werden (Spritzflasche), wodurch sich das Metall leicht und vollständig vom Glase loslöst. Man verdampft jetzt die gesamte Flüssigkeit auf ein sehr kleines Volumen, setzt Königswasser und rote rauchende Salpetersäure hinzu, um etwa noch nicht gelöstes Quecksilber dadurch rasch in Lösung zu bringen (S. 129), und trocknet nun vollständig ein zur gründlichen Beseitigung der die spätere Reinfällung des Quecksilbers störenden Salpetersäure, worauf die Wiederaufnahme in Wasser (75—90 ccm) und verdünnter Salzsäure (10 ccm), die Fällung der vorhandenen Schwefelsäure, womöglich mit einer berechneten Menge von Chlorbarium, die spätere Entfernung des zugesetzten Überschusses an letzterem und die schließliche Ausfällung und Wägung des Quecksilbers als Sulfid erfolgt. Hierzu leitet man in die verdünnte Lösung bei einer Temperatur von 70—80° eine halbe bis eine volle Stunde Schwefelwasserstoff ein, filtriert den rein schwarzen Niederschlag noch warm auf einem bei 100° getrockneten und bis zum konstanten Gewicht gewogenen Filter ab (vgl. Anm.) und wäscht ihn hintereinander in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff zur vollständigen Entfernung des Schwefels. Der Schwefelkohlenstoff wird vorteilhaft auf dem Wasserbade in der Spritzflasche erwärmt und ab und zu längere Zeit mit dem Niederschlag in Berührung gelassen, indem man das Trichterrohr mit einem Korkzylinderchen (Ausstich aus dem Korkbohrer) verschließt

und den Trichter gut bedeckt hält (am besten eignen sich hierfür Trichter mit Schliffrand und Deckplatte). Erst wenn einige Kubikzentimeter des Filtrats auf einer großen Uhrschale verdampft (Wasserbad), keinen Rückstand mehr geben, ist das Auswaschen als beendigt zu betrachten. Man läßt zunächst das Filter an offener Luft trocken werden, weil sich Schwefelkohlenstoffdämpfe (vgl. S. 196) an warmen Metallplatten mit Leichtigkeit entzünden, stellt jetzt dasselbe in das Wägegläschen zurück und trocknet es wiederum bei 100° bis zum konstanten Gewicht.

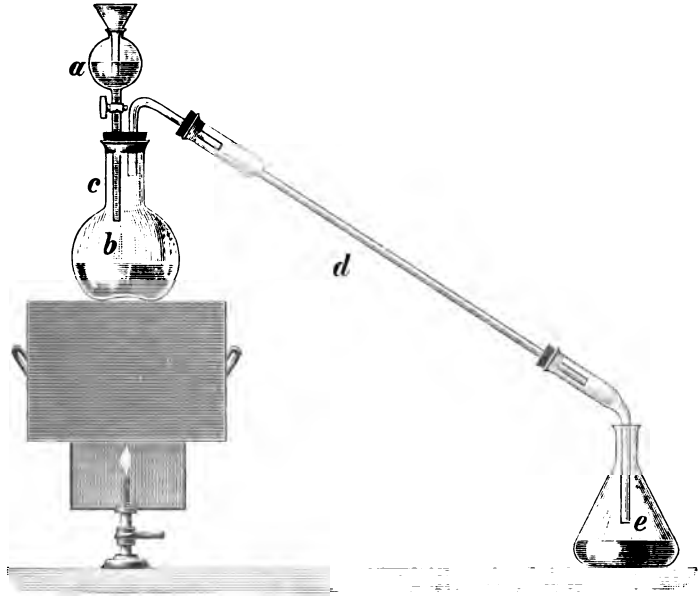
Es empfiehlt sich, das Verbrennungsrohr vor der Einfüllung des Zinnoberpulvers leer zu wägen, um nachträglich kleine Mengen von beigemischtem Quarz durch direkte Wägung des Rückstandes bestimmen zu können. War gleichzeitig Eisen vorhanden, so wird der restierende, nichtflüchtige Teil des Minerals nach vorherigem Erwärmen mit starker Salzsäure in eine Porzellanschale gebracht und wie S. 190 weiter behandelt.

Ist ein natürlicher oder künstlicher Zinnober reichlich mit Kieselsäure, Eisen, Kohle etc. verunreinigt, so bietet die Verbrennungsmethode entschiedene Vorteile gegenüber jedem Lösungsverfahren. Man erhält mitunter kohlehaltige Zinnobersorten, deren Lösungen in Königswasser, Brom u. s. f. nicht klar filtrieren, bezw. die Filter hierbei vollständig verstopfen, so daß ihre Analyse lästige Schwierigkeiten verursacht, welche bei Anwendung der Sauerstoffmethode völlig in Wegfall kommen. Der vorhandene Kohlenstoff kann in einer besonderen Portion durch Glühen im Sauerstoffstrome und Absorption der gebildeten Kohlensäure in einem Natronkalkrohre[1] gewichtsanalytisch bestimmt werden. Man benutzt hierzu das gleiche Verbrennungsrohr und schaltet jetzt an Stelle der Vorlagen zwei besondere Röhren ein, die eine (U-förmig) mit Glaswolle gefüllt zur Aufnahme des überdestillierten Quecksilbers und die andere (horizontal) mit Bleisuperoxyd-Bleioxyd-Glaswolle beschickt zum Zurückhalten der gleichzeitig gebildeten schwefligen und Schwefelsäure (siehe Nr. III, S. 15), welch letzterer sich ein mit Kohlensäure behandeltes Chlorcalciumrohr (S. 25) zum Zurückhalten von Wasser und schließlich das gewogene Natronkalkrohr anschließt, seinerseits durch ein zweites, indes nicht gewogenes Natronkalkrohr vor Luftkohlensäure und Feuchtigkeit geschützt.

[1] Man benutzt die auf S. 15 abgebildeten sog. Chlorcalciumröhren, gefüllt mit sorgfältig abgesiebtem, grobkörnigem Natronkalk.

Ist das bei der Verbrennung aus der beigemengten organischen Substanz gebildete Wasser gleichfalls zu ermitteln, so hat man das eingeschobene Chlorcalciumrohr zu wägen und die dem Verbrennungsrohre unmittelbar folgenden Apparatenteile zuvor vollständig auszutrocknen. Im Laufe der Operation darf das entstandene Wasser nur im kalten trockenen Luftstrome in das Chlorcalcium übergeführt werden, weil sich demselben bei Mitanwendung von Hitze auch Quecksilberdampf beimengt.

Anm. 1. Zum Extrahieren von Schwefel aus Sulfidniederschlägen etc. muß man sich zeitweilig etwas Schwefelkohlenstoff destillieren, da der käufliche stets schwefelhaltig ist und auch reine Präparate beim längeren Stehen infolge freiwilliger Zersetzungen wieder schwefelhaltig werden. Enthält ein



Figur 26.

Schwefelkohlenstoff Merkaptane, so absorbiert man diese zuvor durch Schütteln mit einem Gemisch von Quecksilberoxyd und Sublimat event. durch mehrmaliges Destillieren darüber.

In Berücksichtigung der gefährlichen Explosionskraft einer mit Schwefelkohlenstoffdämpfen gesättigten Luft darf man niemals größere Mengen Schwefelkohlenstoff aus geräumigen Kolben destillieren, sondern man benutzt hierzu das von V. Meyer in Vorschlag gebrachte System des perpetuierlichen Zutröpfelns zu der in einem kleinen Kolben siedenden Flüssigkeit, und zwar mit Fortlassung jeder Flamme, indem man das etwa 40—50°

warme Wasser des aufgestellten Wasserbades mitunter durch neues ersetzt.[1] Als sehr praktisch hat sich der auf S. 196 befindliche Apparat (Figur 26) bewährt:

Der von dem Tröpfeltrichter *a* Tropfen für Tropfen gespeiste Fraktionskolben *b* faßt ungefähr 100 ccm und enthält höchstens 40—50 ccm Schwefelkohlenstoff. Er ist vermittelst eines gewöhnlichen Korkes mit dem mittelgroßen Liebigschen Kühler *d* verbunden (nur durch das Kühlrohr desselben angedeutet) und wird bei *c* von einer eisernen Klammer gehalten, damit man das auf einem Holzklotz stehende Wasserbad (emaillierter Eisenblechtopf mit Kupferringen) jederzeit bequem fortnehmen kann. Die Destillate des kleinen Becherkolbens *e* sammelt man in einer größeren Vorratsflasche mit gut eingeriebenem Stöpsel und versieht dieselbe mit einer verschnürten Papier- oder Lederkappe. Eine auf Porzellan oder Glas verdampfte Probe der Flüssigkeit darf absolut keinen Rückstand hinterlassen.

Anm. 2. Das Wägen von Trockenfiltern geschieht in kleinen, mit sauber eingeschliffenen Stöpseln luftdicht verschließbaren dünnglasigen Zylindergläschen von 50—60 ccm Inhalt (Figur 27). Ist der Stöpsel kein in sich abgeschlossener, so muß der Rand desselben rund geschmolzen sein; ferner sind die etwas tief eingreifenden die besseren. Für den Gebrauch bringt man das zu einem Dreieck zusammengelegte Filter in das Glas, stellt dasselbe offen[2] in den mit einem kleinen Termostaten (siehe dessen Abbildung weiter unten) versehenen Kupfertrockenschrank, den Stöpsel auf den Schrank selbst (Filtrierpapierunterlage!), erwärmt $^1/_2$ Stunde auf 100°, nimmt das Gefäß heiß wieder heraus (mit einem reinen Tuch), verschließt es sofort und läßt über Kali- oder Schwefelsäure (im Glockenexsikkator) erkalten, worauf gewogen wird. Die ganze Operation wiederholt man, aber von jetzt ab nur noch $^1/_4$ Stunde erhitzend, solange, bis ein völlig konstantes Gewicht vorliegt. Ehe das Glas auf die Wagschale gesetzt wird, öffne man es einen Moment im Wageraume selbst, der stets trocken zu halten ist, wozu sich am besten ein mit groben Kalkstücken bis zur Hälfte angefülltes breites Zylinderglas eignet (nimmt auch die Kohlensäure auf). Ferner vergesse man nicht das Glas gleichzeitig sauber abzuwischen.[3] In der gleichen Weise verfährt man bei der Wägung des Filters mit dem Niederschlage, nur achte man auf das gewissenhafteste darauf, daß dieser absolut genau bei derselben Temperatur bis zur Gewichtskonstanz gewogen wird, wie das Filter selbst, weil sonst nicht unerhebliche Gewichtsdifferenzen entstehen können. Bei Trocknungen über 110° hinaus fangen die Resultate an zu schwanken (s. S. 324), aber auch obige Temperaturgrenze inkl. 105—110° ist nur für be-

Figur 27.

[1] Will man permanent sicher erhitzen, so benutzt man den oben illustrierten, mit Drahtnetz allseitig umgebenen Sicherheitsbrenner.

[2] Bei Benutzung nicht mehr metallblanker Schränke faltet man Filtrierpapier darüber (S. 8).

[3] Am besten hierzu eignen sich seidene oder weiche leinene Tücher.

stimmte Fälle anwendbar. Glas und Substanz und Filter vermindert um das Gewicht von Glas und Filter ergibt die Menge des vorhandenen Hg-Sulfids.

Anm. 3. Der aus Flüssigkeiten ausgefallene Schwefel löst sich mitunter äußerst schwierig in Schwefelkohlenstoff auf, jedoch wieder leicht nach dem Erhitzen, daher es bei zu hohen Resultaten ratsam erscheint, das bei 100° getrocknete Quecksilbersulfid noch einmal damit zu behandeln.

Einzelne Analytiker waschen das aus salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung ausgeschiedene Quecksilbersulfid nur mit warmem Wasser aus. Dann ist aber zum mindesten jede Verbindung fernzuhalten, welche zersetzend auf Schwefelwasserstoff einwirkt, wie Salpetersäure, Chlor (vorangegangene Oxydation von Merkurosalz durch Kaliumchlorat und Salzsäure) und andere. Im allgemeinen dürfte man eine derartige Vereinfachung als ungenau verwerfen.

Anm. 4. Eine höchst praktische Schwefelkohlenstoff-Auswaschvorrichtung erhält man, wenn man in ein geräumiges etwas starkglasiges Becherglas einen Glasstabdreifuß stellt, in welchem ein stielloser, für die Aufnahme des mit Äther ausgewaschenen Quecksilbersulfidfilters bestimmter Trichter ruht. Jetzt gießt man in das Becherglas ca. 25—50 ccm CS_2, welcher nicht absolut rein zu sein braucht. Das Ganze setzt man auf ein mit Mikrobrenner zu erhitzendes H_2Obad und direkt auf das Becherglas einen mit Eiswasser angefüllten Halbliterrundkolben als Kondensationsgefäß für die emporsteigenden Schwefelkohlenstoffdämpfe, die im Verein mit den herabfallenden Tropfen den Niederschlag sehr bald entschwefeln. Zur Erreichung eines vollkommenen Schlusses und gleichzeitig zum Schutze des Glasgefäßes selbst ist letzteres mit einem Kranze von Watte zu umgeben. Man kann diese Operation der Schwefelextraktion beliebig lange sich selbst überlassen.

Anm. 5. Bei der Analyse des natürlichen Zinnobers beobachtet man ab und zu weiße oder gelblich gefärbte, schwer flüchtige Sublimate, die aus As_2O_3, ZnO, PbO etc. bestehen können. Bei Anwendung kleiner für das Überjagen des Quecksilbers völlig ausreichenden Glühflammen treten aber solche nur selten auf. Der nichtflüchtige Rückstand ist später auf das Vorhandensein obiger Metalle zu untersuchen.

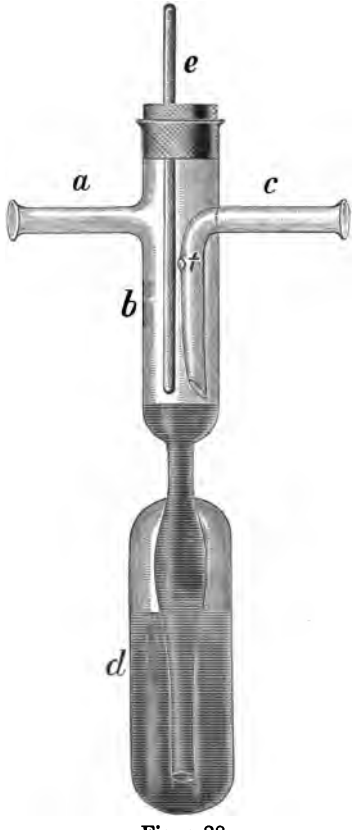
Man achte auf den Gebrauch guter Trockenapparate (lose grobkörnige Füllungen der Röhren am besten) ohne verstopfte Stellen, die in Verbindung mit den Vorlageflüssigkeiten auch einen langsamen Strom durchlassen (zugleich das Allgemeinzeichnen für vollständigen Schluß des ganzen Apparates).

Ein sehr zweckmäßiges Vorlageflüssigkeitensystem für die schweflige Säure ist das folgende: I. Vorlage mit $H_2O + HNO_3 + H_2O_2$ (warm); I. Péligotrohr = $H_2O + Br$, wie ebenfalls das II.

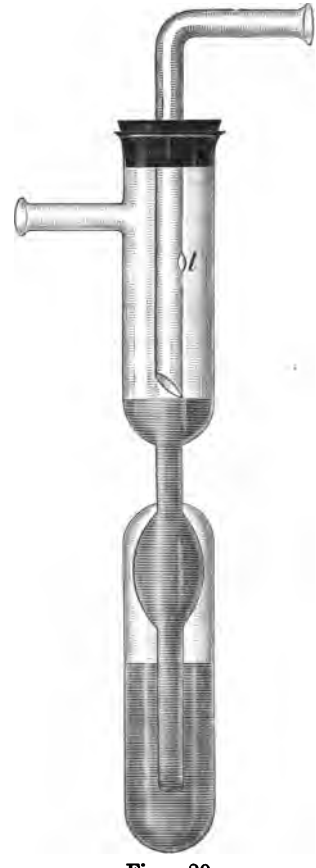
Anm. 6. Als Termostaten für Temperaturen von 75—250° haben sich die folgenden zwei Konstruktionen (Fig. 28 und 29) als besonders einfach und vollkommen zuverlässig erwiesen:

Der mit Quecksilber von *d* an aufgefüllte Glasapparat ist vermittelst eines Korkes in dem einen Tubus des Trockenschrankes befestigt, während ein zweiter das Termometer trägt. Das Gas strömt von *a* aus zu und entweicht durch *c* nach dem zum Erwärmen untergestellten Gasbrenner.

Durch Hineinschieben des Glasstabes *e* in verschiedene Quecksilbertiefen läßt sich der Eintritt nach *c* beliebig verengern und damit die Flammenhöhe für eine bestimmte Temperatur konstant regulieren △. Ist *c* vollständig durch das Quecksilberniveau abgeschlossen, so entweicht durch die Rundöffnung *t* immer noch so viel Gas, daß dasselbe mit kleiner Flamme



Figur 28.



Figur 29.

fortbrennen kann. Die Vereinfachung (Figur 29) erklärt sich nach dem Gesagten von selbst.

Anm. 7. Siehe die Ausfällung des Quecksilbers nach der Hydroxylamin- und der Hydrazinmethode S. 132. Sie gewähren den Vorzug, das Quecksilber zuerst ausfällen zu können und danach die Schwefelsäure direkt in dem Filtrate davon. Man umgeht damit die vorausgehende Beseitigung des überschüssig zugefügten Chlorbarium bei dem alten Schwefelwasserstoffverfahren. Auch bei der Analyse von Quecksilbersulfatpräparaten sehr verwertbar.

V. Analyse von käuflichem, kristallisiertem Zinnsulfür[1] [LXV].

Die in den Apparat entweder direkt eingewogene oder sauber aus einem Wägeröhrchen eingefüllte gut verriebene Substanz verbrennt ebenfalls leicht unter lebhaften Erglühungserscheinungen. Man erhitzt solange, bis das zurückleibende Zinndioxyd keinerlei Veränderung mehr zeigt. Zum Schluß wird etwas kräftiger geglüht, aber nicht etwa bis zur Erweichung des Glases. Die gebildete Zinnsäure kann direkt im Apparate gewogen werden. Eine Probe davon im Platinschälchen oder -löffel mit Soda und Salpeter geschmolzen u. s. f. (S. 211) darf keine Reaktion auf Schwefelsäure wieder liefern.

VI. Analyse von käuflichem Mussivgold (SnS_2) [LXVI].

0·5—0·75 g zerriebenes Material werden in den gewogenen Einschliffapparat gebracht und vorsichtig im Sauerstoffstrome erhitzt, bis aller Schwefel in die Vorlagen, welche entweder 3—4 proz. ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd, oder sehr verdünnte Salzsäure und überschüssiges Brom enthalten, übergetrieben ist.

Nach dem Erkalten im Sauerstoffstrome wägt man das Rohr mit der entstandenen Zinnsäure.

Der Inhalt der Vorlagen wird entsprechend konzentriert und mit Salzsäure angesäuert, kochend mit der berechneten Menge siedender Chlorbariumlösung gefällt. Nach Verlauf von zwei Stunden kann der Niederschlag abfiltriert und gewogen werden.

Zur Chlorbestimmung werden 1·5 g Mussivgold im hohen bedeckten Becherglase auf dem Wasserbade mit stark verdünnter Salpetersäure digeriert, dann filtriert und mit Silbernitrat gefällt.

Zur Wasserbestimmung trocknet man im Wägeglase 1·5 g Substanz bis zum konstanten Gewicht bei 95°.

Anmerkung. Das erhaltene Zinndioxyd darf mit der Sodasalpeterschmelze keine Schwefelsäurereaktion mehr liefern. Der vielen Sulfidpräparaten anhaftende Oxysulfidgehalt bedingt das häufig etwas zu niedrig ausfallende Analysenergebnis derselben. Außerdem ist noch zu berücksichtigen das Vorhandensein von Wasser, Chlor, Alkali etc.

VII. Analyse von Realgar und Auripigment.

Nur mit größter Sorgfalt ausgelesene Körnchen werden zur Analyse verwandt. Beide Mineralien zersetzen sich im Sauerstoff-

[1] Dasselbe bildet braunschwarze metallisch glänzende Blätter.

strome sehr leicht, bereits bei einer relativ niedrigen Temperatur, und zeigen dabei das folgende Verhalten: Bei gelindem Erhitzen nehmen sie zuerst eine dunkelbraunrote Farbe an und schmelzen dann zu einer ebenso gefärbten Flüssigkeit, worauf sie ziemlich rasch mit blauer Flamme verbrennen. Am vorderen Teile des Verbrennungsrohres sublimiert arsenige Säure an; dieselbe wird durch eine frei bewegliche Gasflamme möglichst in die Vorlage hineingetrieben. Die Bildung öliger Tropfen, wie bei Molybdänglanz (siehe VIII), ist hier nicht zu beobachten; es scheint also ausschließlich schweflige Säure zu entstehen. Der Gang der Analyse ist für beide Mineralien der gleiche. Das Verbrennungsrohr wird nach beendigtem Prozeß gewogen. Bei ganz reinem Material ist der Rückstand ein minimaler. Zeigt letzterer nach dem Befeuchten mit salzsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser eine rötliche Farbe, so verrät sich damit die Gegenwart von Antimon. Im Mittel betragen die Rückstände bei Auripigment nur 0·2—0·3%, bei Realgar 0·5—0·6% und verlangen dann unter Umständen eine gesonderte Untersuchung.

Das Wasserstoffsuperoxyd aus den Vorlagen wird im Wasserbade auf ca. 140 ccm verdampft, mit überschüssigem Ammoniak versetzt und die kalte Lösung durch Magnesiamixtur (1 ccm = 0·013 g $MgCl_2$) unter Vermeidung eines unnötigen Überschusses gefällt. Nach 24—48 Stunden ist das ausgeschiedene arsensaure Ammonmagnesium abzufiltrieren und mit schwachem Ammoniak auszuwaschen. Der gewaschene Niederschlag wird in wenig Salzsäure gelöst und diese Lösung nochmals gefällt unter Zusatz von ein paar Tropfen Magnesiumchloridlösung. Diese neue Fällung kann bereits nach 6—12 Stunden gesammelt werden, worauf die Wägung wie bekannt erfolgt (S. 13).

Die Schwefelsäure im Filtrat wird nach dem Verdampfen des Ammoniaks und Versetzen mit 2 ccm verdünnter Salzsäure durch Chlorbarium, unter Vermeidung jeglichen unnützen Überschusses davon, womöglich mit einer berechneten Menge des Salzes gefällt.

VIII. Analyse von Molybdänglanz.

Dieselbe erfolgt nach den in den vorhergehenden Beispielen ausführlich erörterten Grundlagen. Die fein zerriebene Substanz 0·6—1 g wird direkt im Apparat gewogen. Man kann das Rohr *K* direkt auf die Wagschale setzen, da sich die Abbiegungen des-

selben ganz stabil an die Wagschalendrähte anlegen (die wohl in jedem Laboratorium eingeführte Wage von SARTORIUS-Göttingen vorausgesetzt). Wenn die einfache Aufstellung auf die Wagschale versagen sollte, so muß das Rohr mit einem Aufhängedraht aus Platin oder Aluminium versehen werden.

Der Oxydationsvorgang verläuft in regelmäßiger Weise, nur hüte man sich vor zu starker Erhitzung, so daß keine Molybdänsäure überdestillieren kann. Außerdem oxydiert sich ein Teil des Schwefels zu öligen Tropfen von Schwefelsäure, die man mit fächelnder Flamme vollständig in die Vorlage überzutreiben hat. Enthält der vorliegende Molybdänglanz gleichzeitig Eisen, so gestaltet sich der Analysengang etwas komplizierter und verweise ich dieserhalb auf die näheren Angaben von mir und WASOWICZ im Journ. f. prakt. Chem. 1892, N. F. 45, S. 95. Die Bestimmung der Schwefelsäure in den Vorlageflüssigkeiten geschieht wie bereits angegeben wurde (s. auch a. a. O. S. 98).

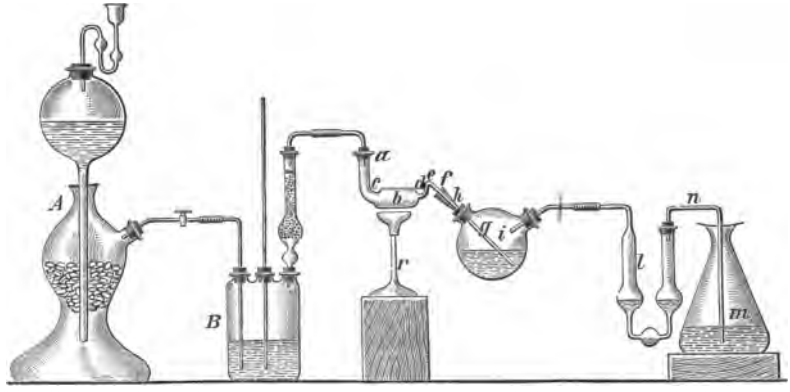
B. Durch anfängliches Glühen im Sauerstoffstrome und darauffolgendes Erhitzen in einem Salzsäurestrome.

I. Arsenkies [LXVII].*

Angewandte Menge = 0·6—0·75 g äußerst feines Pulver, da sich der Arsenkies schwierig versetzt. Es erfolgt die Oxydation im Sauerstoffstrome wie bei Pyrit u. s. f. (S. 190) und zwar bis aller Schwefel in Form von SO_2 und SO_3 und der größte Teil des Arsens als As_2O_3 übergetrieben ist, worauf man im verlangsamten Strome erkalten läßt. Die Kugelvorlage ist mit 3 proz. Wasserstoffsuperoxyd gefüllt; für die folgenden zwei Péligots und den Erlenmeyer genügt ein mit dem gleichen Volumen Wasser verdünntes Präparat. Zur nunmehrigen Erhitzung des Rückstandes von Eisenoxyd und Arsensäure in einem Salzsäurestrome ist das Sauerstoff-Gasometer inkl. Trockner mit einem KIPPschen Salzsäureentwickler und einem anderen, jetzt für den neuen Vorgang passenden Trockenapparat zu vertauschen. Derselbe besteht aus einer dreifach tubulierten konzentrierten Schwefelsäure enthaltenden, mit Schutzrohr und Chlorcalciumrohr versehenen WOULFFschen Flasche. Die Vorlagen bleiben jedoch dieselben wie in Fig. 25 S. 189, nur ist ein zweites Péligotrohr nicht mehr erforderlich. Den ganzen Apparat zeigt Fig. 30:

Nach beendeter Aufstellung der obigen Vorrichtung leitet

man einen lebhaften trockenen Salzsäurestrom über den zu erhitzenden Glührückstand,[1] zu welchem Zwecke das Rohr in eine mit Wasser gefüllte tiefe Porzellanschale eingetaucht wird. Nachdem das Wasser zum Kochen gekommen ist, läßt man den Salzsäurestrom noch $1^1/_2$—$2^1/_2$ Stunden einwirken, welche Zeitdauer sicher genügt, um alles bei dem Eisen befindliche Arsen als Arsenchlorür überzutreiben. Ab und zu erhitze man vorübergehend mit einer Langflamme das Kniestück und die Schliffstelle des Apparates. Will man die Verflüchtigung des Arsens be-



Figur 30.

schleunigen, so benutzt man an Stelle von Wasser flüssiges Paraffin und steigert allmählich die Temperatur bis auf 125°.

Nach Beendigung der Salzsäuredestillation nimmt man den ganzen Apparat auseinander und verdampft die in einer geräumigen Porzellanschale gesammelten Vorlageflüssigkeiten auf dem Wasserbade bis auf ein geringes Volumen (20—25 ccm) ein, wobei man ab und zu der verdampfenden Flüssigkeit kleine Mengen von konzentrierter Salpetersäure hinzufügt, um etwaige Verflüchtigungen von Arsen zu vermeiden. Der Rest wird darauf in einem Becherglase auf ca. 200 ccm verdünnt und in kochender Lösung mit einer ebenfalls kochenden, berechneten Bariumchloridmenge gefällt (für 0·5 g Arsenkies = 0·8 g $BaCl_2 + 2H_2O$, oder 8—9 ccm einer 10proz. Lösung). Der erhaltene

[1] Bei zu lebhafter Hitze im Anfang mengt sich dem früheren Sublimat von As_2O_3 eine Spur gelbes Arsensulfür bei, welches aber in der Flüssigkeit durch das Wasserstoffsuperoxyd völlig oxydiert wird.

Niederschlag von Bariumsulfat darf erst nach dem vollständigen Erkalten der Flüssigkeit abfiltriert werden. Die gleichzeitige Gegenwart von Salzsäure und Salpetersäure in der Flüssigkeit beeinträchtigt die Genauigkeit der Bestimmung in keiner Weise;[1] vor allem muß aber der erforderliche Überschuß an freier Säure vorhanden sein, um sicher alles Arsen in Lösung zu erhalten, was aber dann keinen Schwierigkeiten begegnet.[2] In dem Filtrate ist vor allem der geringe Überschuß an Bariumsalz mit einem gleichfalls möglichst geringen Überschuß an verdünnter Schwefelsäure zu entfernen etc, ehe man unter den vorher erwähnten Bedingungen die Flüssigkeit von neuem in einer Porzellanschale auf ein kleines Volumen zur Fällung des Arsens einengt. Hat sich hierbei etwas Kieselsäure abgeschieden, so verdünnt man zunächst mit möglichst wenig Wasser und filtriert davon ab. Die sodann deutlich ammoniakalisch gemachte Flüssigkeit wird schließlich kalt mit einer ebenfalls berechneten Menge von Magnesiumchlorid gefällt (für 0·6 g Substanz = 0·8—0·9 g $MgCl_2 + 6\,H_2O$, oder 4—5 ccm einer 25 proz. Lösung) und die Fällung wenigstens 12—24 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Tritt bei dem Übersättigen der sauren Flüssigkeit mit Ammoniak ein Niederschlag von Thonerdehydrat auf, so ist dessen Entfernung durch Filtration nicht zulässig, da er arsenhaltig sein kann, vielmehr anzuraten, von neuem in Salzsäure zu lösen und später die Arsenfällung bei Gegenwart von etwas Zitronensäure (ca. 0·5 g), wobei Aluminium in Lösung bleibt, vorzunehmen. Das Sammeln und Auswaschen des Ammonmagnesiumarseniats geschieht unter genau den gleichen Bedingungen wie die des korrespondierenden Phosphates (S. 13). Den bei 90° vollkommen getrockneten Niederschlag schüttet man vorsichtig unter Fernhalten jeden Luftzuges (Verstäubung!) und ohne Auseinanderfaltung des Filters in ein flaches Porzellanschälchen (S. 10), setzt das Filter wieder in den früheren Trichter hinein und extrahiert es mit heißer verdünnter Salpetersäure vermittelst der Spritzflasche, welche Lösung unmittelbar in einen mittelgroßen gewogenen Tiegel (mit Deckel) aufgefangen wird, worauf man dieselbe eintrocknet, hierzu die

[1] Vgl. hierüber auch Ber. d. D. chem. Ges. **26**, 898 (Ref.).

[2] Die Schwefelsäure kann übrigens auch in der ursprünglichen, aber genügend verdünnten Gesamtflüssigkeit direkt gefällt werden. Diese Fällung muß jedoch sehr lange stehen bleiben, weil sonst etwas Bariumsulfat gelöst bleibt.

Hauptmenge gibt und zuerst mit kleiner Flamme (sicherer Nickelbecher) erhitzt, am Schluß mit voller Flamme glüht. Weniger gut ist es, wenn auch bequemer, den gesamten Niederschlag direkt auf dem Filter in kochender Salpetersäure zu lösen und nun einzutrocknen, da dieser Rückstand beim weiteren stärkeren Erhitzen leicht spritzt.

Bei zu hohen Resultaten, herrührend von dem Mitreissen basischer Magnesiaverbindungen, löse man das Magnesiumpyroarseniat noch einmal in Salzsäure und wiederhole die Fällung durch Übersättigen der Flüssigkeit mit Ammoniak unter vorausgegangenen Zusatz von höchstens 1—3 Tropfen Magnesiumchlorid.

Die Berechnung des Arsens aus dem gewogenen Magnesiumpyroarseniat erfolgt nach dem Ansatz:

$$Mg_2As_2O_7 : As_2 = a : x.$$

Der im Oxydationsgefäß verbleibende, nicht flüchtige Rückstand von Eisenoxyd und Gangart wird am zweckmäßigsten im Apparate selbst gelöst durch Zufügung von konz. Salzsäure und fortgesetztes Erwärmen im kochenden Wasser.[1] Die Lösung des Eisenoxydes erfolgt rasch, besonders unter gleichzeitiger Anwendung von Druck, wozu man einfach die Endröhren des Gefäßes mit Glasstöpselschläuchen gut verschließt. Um Verlusten bei der Entleerung des Gefäßes vorzubeugen, öffne man dasselbe erst nach dem vollständigen Wiedererkalten, worauf man die Flüssigkeit in eine Porzellanschale spült, um sie darin unter Zusatz von konz. Salpetersäure (zur Oxydation des teilweise zu Chlorür reduzierten Eisens) etwas einzuengen und zu filtrieren. Nach Beseitigung der Gangart wird das Eisen in kochender Lösung mit einem großen Überschuß von Ammoniak gefällt. Man achte im ammoniakalischen Filtrat auf die event. Gegenwart kleiner Mengen von Zink oder Nickel.[2] Das erhaltene Eisenoxyd sowohl wie das stark ammoniakalische Filtrat muß sich bei besonderen Prüfungen als völlig frei von Arsen erweisen. Die Reinheit des Eisenniederschlags wird einmal aus dem normalen Aussehen, dessen Verhalten beim Filtrieren etc. erkannt, sowie nach dem Wägen durch Behandlung der salzsauren Lösung mit Schwefelwasserstoffgas end-

[1] Eine Erhitzung der Flüssigkeit mit der freien Flamme hat häufig ein Zerspringen des Rohres zur Folge.

[2] Nach S. 44 zu trennen. Hat die qualitative Prüfung des Minerals ihre Gegenwart bestätigt, so verfährt man am besten sogleich nach S. 68.

gültig nachgewiesen. Zu dem ammoniakalischen Eisenfiltrat fügt man Ammonsulfid und säuert darauf mit Salzsäure schwach an. Ein Teil dieser nur milchweiß getrübten Flüssigkeit wird mit Schwefelkohlenstoff im verschlossenen Zylinder geschüttelt und die völlige Abwesenheit von Arsensulfid durch Klarbleibung der Unterschicht konstatiert,[1] die Hauptflüssigkeitstrübung aber abfiltriert, auf dem Filter gewaschen und mit einer warmen Lösung von anderthalbkohlensaurem Ammon extrahiert, was ein Filtrat geben soll, welches beim Ansäuern nicht die geringste Spur Arsensulfid liefert.

Anmerkung. Vergleiche damit die Analyse des Arsenkieses im Br-Strome (S. 236).

II. Kobaltglanz [LXVIII].*

Man verwendet zur Analyse 0·6—0·75 g bleifreies Material, auf dessen Feinpulverung ganz besonders zu achten ist, worauf die Substanz im Einschliffrohr solange im Sauerstoffstrome erhitzt wird, bis man sicher allen Schwefel oxydiert zu haben glaubt, um alsdann die vollständige Übertreibung des Arsens in einem kontinuierlichen, lebhaften Salzsäurestrome zu vollenden. Bei bloßer Anwendung von Wasserbadhitze braucht man hierzu $2^1/_2$ bis 3 Stunden; im Paraffinbade bei 125° etwas weniger. Das nicht mehr abnehmende Volumen der Substanz, sowie ein gewisser Farbenton derselben deuten einem auch an, ob die Operation beendigt ist oder noch nicht. Jetzt läßt man im Salzsäurestrome erkalten und verfährt mit dem Destillate genau nach I. Der nicht flüchtige Rückstand wird mit kleinen Mengen konz. Salzsäure und Salpetersäure gelöst (Wasserbadwärme), in eine Porzellanschale gebracht, eingetrocknet, dieser Salzrest mit 10—15 Tropfen verdünnter Salzsäure durchfeuchtet, unter Zugabe von wenig warmem Wasser völlig gelöst, von einer etwa vorhandenen geringen Menge Kieselsäure (später im Porzellantiegel zu wägen) abfiltriert und das Kobalt von Eisen durch bernsteinsaures Natrium getrennt (s. S. 72). Zu letzterem Zwecke neutralisiert man die kalte Flüssigkeit solange mit Sodalösung bis eine Kleinigkeit Niederschlag bei dem Umschwenken des Becherglases nicht mehr verschwindet, setzt neuerdings 2—5 Tropfen Salzsäure hinzu bis wieder vollkommene Klarheit eingetreten und fällt nunmehr das Eisen mit einer annähernd

[1] Chem. Ztg. 18, 4 (Repert.).

gewogenen Menge (1—2 g) von Natriumsuccinat, welche Fällung 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wird, bis sie sich gut abgesetzt hat. Erst nach dem Wiedererkalten der beiseite gestellten Fällung filtriert man das herausgefallene Eisensuccinat ab, wäscht es zunächst 5—6 mal mit kaltem Wasser und dann erst mit kochendem endgültig aus. Da dieser Niederschlag noch bestimmte, nicht unbeträchtliche Mengen von Kobalt einschließt, löst man ihn von neuem direkt auf dem Filter in heißer verdünnter Salzsäure (Spritzflasche), dunstet das Filtrat auf ein Minimum ein, verdünnt mit Wasser und fällt das Eisen abermals genau wie angegeben u. s. f., trocknet, glüht und wägt als Fe_2O_3 (S. 18). Die vereinigten beiden Eisenfiltrate werden bis auf ca. 125—150 ccm konzentriert und schließlich das Kobalt in einer geräumigen Porzellanschale mit reinem, frischgelösten Natron unter Vermeidung eines unnötigen Überschusses gefällt. Nach dem Absetzen des Kobalttrihydroxyds gießt man die heiße Flüssigkeit durch ein größeres Filter, überschüttet von neuem mit heißem Wasser (ca. 50 ccm) und filtriert nun allen Niederschlag ab, welcher anhaltend mit kochendem Wasser ausgewaschen werden muß (Filterrand! Platindeckelprobe). Nach dem völligen Trocknen desselben bei 90° verascht man zuerst das Filter für sich (Rose-scher Tiegel) und glüht endlich bis zur Gewichtskonstanz (am Schluß Gebläse). Das gewogene Co_3O_4 wird zur Kontrolle im Wasserstoffstrome reduziert (S. 45) und das erhaltene Kobalt gewogen. Man prüfe dasselbe auf etwaige Verunreinigungen an Kieselsäure (Lösen in starker Salzsäure) und Alkali (Lackmuspapier).

Anm. 1. Das Abfiltrieren des Eisensuccinats hat in der Kälte zu geschehen, weil es in warmen Bernsteinsäurelösungen etwas löslich ist.

Anm. 2. Im Besitz von destilliertem Wasserstoffsuperoxyd ist der Trennung des Kobalts vom Eisen durch dieses Reagens (S. 69) als ungleich sicherer und glatter der Vorzug zu geben.

Anm. 3. Vergleiche die Analyse des Kobaltglanzes im Br-Strome S. 237.

Kobalt von Nickel [LXIX].*

Im Anschluß an die Analyse des Kobaltglanzes sei hier die Trennung von Kobalt und Nickel besprochen, da diese beiden Metalle in ihren Erzen fast regelmäßig einander begleiten.

1. Trennung in schwach essigsaurer Lösung durch Kaliumnitrit. Je 0·35—0·4 g Kobalt- und Nickelammonsulfat (S. 51) werden in 15—20 ccm H_2O gelöst, mit 3 ccm Essigsäure

1 : 1 angesäuert und mit einer gesättigten, frisch bereiteten schwach essigsauren Kaliumnitritlösung kalt ausgefällt unter Vermeidung eines unnötigen Überschusses. Hat man eine beliebige, aus nickelhaltigem Glanzkobalt etc. herstammende salz- und salpetersaure Kobaltlösung, so dampft man selbige auf wenigstens 5—10 ccm Volumen ein, versetzt zunächst mit konz. Natronlauge (Kalilauge) in geringem Überschuß, alsdann tropfenweise mit Eisessig bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages und fällt sie nunmehr mit essigsaurem Kaliumnitrit. Der hierbei gebildete Niederschlag von Kaliumkobaltnitrit muß 24 Stunden in der Kälte unter öfterem Umschütteln stehen bleiben, ehe man ihn abfiltriert und mit einer Lösung von 10 g Kaliumacetat auf 90 ccm H_2O, welche zugleich etwas essigsaures Kaliumnitrit enthält, völlig nickelfrei wäscht. Das rückständige Kobalt wird direkt auf dem Filter in heißer Salzsäure 1 : 1 gelöst, diese Lösung eingetrocknet (vollständige Zerstörung des Nitrits), der Rückstand wiederum mit Wasser und etwas Salzsäure aufgenommen und das Kobalt nach S. 70 mit wasserstoffsuperoxydhaltigem Natron gefällt u. s. f.

Mit dem Nickelfiltrat verfährt man ganz analog: Eintrocknung bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure etc.

Anm. 1. Das Kaliumnitrat enthält häufig Tonerde oder Kieselsäure und muß daher bei den betreffenden Eintrocknungen hierauf Rücksicht genommen werden. Auch achte man auf eine etwaige Verunreinigung an Blei.

Anm. 2. Man hat in bloßer wässriger Lösung die absolut vollständige Ausfällung des Kobalts mit Kaliumnitrit nicht immer in seiner Gewalt. Sie gelingt aber sicher, wenn man der Flüssigkeit $^1/_5$—$^1/_4$ ihres Volumens an Alkohol zufügt. In dem letzteren Falle muß aber der Nickeltrockenrückstand nach vorherigem Erhitzen auf dem offenen Luftbade einige Zeit schwach geglüht werden u. s. f., weil sonst das Nickel infolge der Gegenwart organischer Substanz mit Natronlauge nicht vollkommen gefällt würde. Will man die letzteren Operationen umgehen und lieber das Nickel direkt mit Ammonsulfid ausscheiden, so vermeide man einen unnützen Überschuß desselben und erhitze den Niederschlag (unbedeckte Porzellanschale) solange auf dem Wasserbade bis sich die in Lösung übergegangenen Nickelspuren wieder ausgeschieden haben (Verschwinden der braunen Farbe). Das abfiltrierte, nur mit warmem Wasser gewaschene Sulfid kann direkt durch Glühen im Sauerstoffstrome oxydiert und danach im Wasserstoffstrome zu metallischem Nickel reduziert und gewogen werden, oder man löst es in verdünntem Königswasser unter Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd resp. Brom.

Bewerkstelligt man die Fällung mit polysulfidfreiem Ammonsulfid, also mit einer frisch bereiteten Lösung des letzteren, so geht kein Nickelsulfid

in die Lösung. Ferner läßt sich in Schwefelammonium gelöstes Nickel auch durch Ansäuern der Flüssigkeit mit Essigsäure und darauffolgendes Erwärmen quantitativ wieder abscheiden.

Aus schwach essigsauren Nickellösungen kann das Nickel durch Schwefelwasserstoffgas vollständig gefällt werden. Ursprünglich noch vorhandene kleine Mengen von freien Mineralsäuren sind zweckmäßig zuvor durch Zusatz von überschüssiger Natriumacetatlösung zu beseitigen.

Anm. 3. Die Umsetzung der Kobaltsalze mit Kaliumnitrit ist die folgende:

$$CoSO_4 + 7KNO_2 + 2C_2H_4O_2 = Co(NO_2)_3 \cdot 3KNO_2 + K_2SO_4 + 2C_2H_3O_2K + NO + H_2O.$$

2. Die Cyankaliummethode. Man fällt die saure Lösung beider Metalle mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge und fügt hierzu unter gutem Mischen frische Cyankaliumlösung (5—10 proz.), bis sich wieder alles gelöst hat. In diese Flüssigkeit rührt man solange tropfenweise Bromwasser oder Brom hinein (Tropftrichter und Zugschrank) bis alles Nickel als schwarzes Oxydhydrat, $Ni(OH)_3$, herausgefallen ist, indem man gleichzeitig durch wiederholten Zusatz kleiner Mengen Natronlauge dafür Sorge trägt, daß die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt. Die Reaktion und das Absitzen des Niederschlags ist durch zweckmäßige Erwärmung der Flüssigkeit zu unterstützen. Das auf einem Filter gesammelte und mit heißem Wasser ausgewaschene Nickel muß seines Alkaligehaltes wegen neuerdings gelöst (im Becherglase [Filter dabei] mit warmer Salzsäure + etwas H_2O_2 resp. konz. HNO_3) und nochmals gefällt werden.

Die Kobaltlösung ist nach S. 74 weiter zu behandeln.

Anmerkung. Das Nickel kann auch mit Chlorgas oder Natriumhypochlorit, NaClO, niedergeschlagen werden unter Beachtung des Alkalischhaltens der Flüssigkeit.

3. Das Quecksilberoxydverfahren. Hierzu fällt man zunächst Beide mit einem mäßigen Überschuß an Kalilauge, löst wieder durch Zusatz von reichlich überschüssiger Blausäure,[1] kocht diese Flüssigkeit längere Zeit unter Erneuerung des verdampften Wassers, um sämtliches Kaliumkobaltcyanür ($Co(CN)_2 \cdot 4KCN$) in Kobaltikaliumcyanid ($Co(CN)_3 \cdot 3KCN$) überzuführen, und schließlich eine volle Stunde mit reinem aufgeschlämmten Quecksilberoxyd, wodurch alles Nickel in der Form eines Gemenges von Oxyd und Cyanür gefällt wird, welches nach dem Abfiltrieren,

[1] Siehe ihre Darstellung: Lehrb. d. org. Ch. von Victor Meyer und P. Jacobson I, 1001.

Auswaschen mit kochendem Wasser und Glühen (Porzellantiegel) als NiO und Ni zu wägen ist.

Die isolierte Kobaltlösung ist wie bei 2. zu verarbeiten.

Anmerkung. Diese bei sorgsamer Ausführung gute Resultate liefernde Methode ist aber ihrer Gefährlichkeit halber (Blausäure- und Quecksilberdämpfe!) nur wirklich geübten und umsichtigen Analytikern zu empfehlen.

4. Fällung des Kobalts als Kobalti-Nitroso-β-Naphtol. Die schwach salzsaure Chlorid- oder Sulfatlösung von Kobalt und Nickel wird solange mit einer Lösung von Nitroso-β-Naphtol in 50 proz. Essigsäure versetzt, bis auf weiteres Zufügen keine Fällung mehr eintritt, worauf man mehrere Stunden stehen läßt, abfiltriert, anfangs mit kalter, später mit warmer 10—12 proz. Salzsäure und endlich mit heißem Wasser auswäscht. Der in einem geräumigen Porzellantiegel recht behutsam verbrannte Niederschlag (Filter für sich einäschern) wird zunächst im Sauerstoffstrome geglüht (S. 40) zur vollständigen Oxydation des ihm beigemengten Kohlenstoffs und nun erst mit Wasserstoff zu metallischem Kobalt reduziert.

Anmerkung. Das sehr genaue Nitrosonaphtolverfahren[1] ist besonders dann zu empfehlen, wenn es sich darum handelt, kleinere Mengen von Kobalt in Nickelsalzen zu bestimmen. Bei größeren Mengen desselben erhält man ganz unverhältnismäßig voluminöse Niederschläge, zu deren Abfiltrierung sehr geräumige Filter zu nehmen sind.

Für die Isolierung des Nickels aus dem Filtrate vermeide man vor allem jeden unnötigen Überschuß des nicht ohne Umstände wieder entfernbaren Reagens. Alsdann dampfe man mit überschüssiger Schwefelsäure in einer dünnwandigen tiefen Porzellanschale ein, verjage danach diesen Überschuß im offenen Luftbade, glühe am Ende u. s. f. (S. 58).

5. Ausschüttelung der Kobalt-Nickel-Alkali-Rhodanid-Lösung mit einem Gemisch von 25 Vol. Äther und 1 Vol. Amylalkohol (Methode Rosenheim-Huldschinsky in den Ber. d. D. chem. Ges. XXXIV, 2050).

C. Durch Schmelzen mit Soda und Salpeter.

Pyrit nach der Methode von Fresenius [LXX].

1 g feingepulverter Kies wird in einem geräumigen Platintiegel (Schäumen der Schmelze!) mit 10 g einer Mischung von

[1] Berichte **18**, 699 u. Zeitschr. f. analyt. Chem. (Fresen.) **28**, 234.

Pottasche und Kalisalpeter (2 : 1 = 6·65 g K_2CO_3 und 3·35 g KNO_3) aufs innigste gemengt, das Ganze noch mit einer niedrigen Schicht des Oxydationsmittels überdeckt und auf einer BERZELIUS-schen Weingeistlampe allmählich eine Zeit lang zusammengeschmolzen. Die danach rasch abgekühlte Schmelze (S. 301) erwärmt man in einer Porzellanschale mit 200—300 ccm Wasser bis zum völligen Zerfall derselben, gießt sodann die abgeklärte Lösung durch ein Filter, kocht den Rückstand mit einer 5 bis 10 proz. Kaliumkarbonatlösung wiederholt aus, filtriert nun alles ab und wäscht das restierende Eisenoxyd mit kochendem pottaschehaltigem Wasser anhaltend aus (Schwefelsäureprobe). Das Filtrat säuert man alsdann mit konz. HCl reichlich an, dampft zur Trockne, durchtränkt das erhaltene Kaliumchlorid mit konz. Salzsäure, trocknet neuerdings zur möglichsten Entfernung der Salpetersäure, löst jetzt in 100—200 ccm Wasser und 1—2 ccm konz. Salzsäure, filtriert event. von ausgeschiedener Kieselsäure ab und fällt die Schwefelsäure nach S. 12.

Das gewonnene Eisenoxyd ist noch feucht auf dem Filter in heißer verdünnter HCl zu lösen, um schließlich mit NH_3 gefällt zu werden (S. 18).

Anm. 1. Potasche und Salpeter müssen völlig frei sein von Sulfalten. Ein Schmelzen mit der Gasflamme ist ganz untunlich, da durch die Schwefelverbindungen des Leuchtgases (Merkaptane, H_2S, CS_2 etc.) Schwefelsäure in die Analyse hineingelangen würde. Auch sind bei den diesbezüglichen Abdampfungen die von ERNST v. MEYER gemachten Erfahrungen (Journ. f. prakt. Chem. **42**, 270) zu beherzigen.

Anm. 2. Das in Platintiegeln durch Nitratschmelzen isolierte Eisenoxyd erweist sich stets mehr oder weniger als platinoxydhaltig. Ich habe bei Pyritanalysen bis zu 0·75 Prozent darin aufgefunden (vgl. S. 65 u. 231).

Anm. 3. Kommen in einem Pyrit Sulfate wie Gyps, Eisenvitriol etc. vor, so ermittelt man deren Gehalt an Schwefelsäure dadurch, daß man 2·5 bis 5 g Kiespulver mit verdünnter Salzsäure 1:4 im Kohlensäurestrome auskocht,[1] filtriert, das Filtrat mit Ammon abstumpft und nun als Bariumsulfat fällt.

Ist nur auf Schwerspat Rücksicht zu nehmen, so reduziert man die aus der Nitratschmelze erhaltene Eisenchloridlösung mit Magnesiumpulver oder wenig reinem Zink zu Ferrosalz und fällt alsdann das Barium im CO_2-Strome durch verdünnte Schwefelsäure (ERLENMEYER-Kolben und Pipette), wobei schlimmstenfalls ein nur Spuren von Eisen einschließendes Bariumsulfat resultiert. Bei absolut genauen Bestimmungen muß vor dem Ausglühen der Fällung das mitgerissene Eisenoxyd und der Schwefelsäuregehalt durch

[1] Wozu man sich am vorteilhaftesten des auf S. 217 beschriebenen Kölbchens bedient.

Aufschmelzung mit kalz. Soda bestimmt werden (vgl. bei S-Bestimmung in Silikaten).

Anm. 4. Was die Begleiter des Schwefelkieses anlangt, so ist hier zu bemerken, daß sich bei der Schmelzmethode alles Arsen bei der Schwefelsäure befindet und daher nach S. 204 bestimmt werden kann. Etwa gelöstes Blei und Zink hat man gleich anfänglich aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure in der Kochhitze zu fällen und mit dem Eisen zu vereinigen. In der salzsauren Lösung des Eisens sind sodann Platin, Blei und Kupfer bei Gegenwart von wenigstens 2 ccm konz. Schwefelsäure mit Schwefelwasserstoff zu fällen, der Niederschlag durch Natriumsulfid von Schwefelplatin zu befreien (S. 112), darauf Blei und Kupfer mit Wasserstoffsuperoxyd (S. 103), Eisen, Nickel und Zink aber nach S. 68 und 44 zu trennen.

D. Auf nassem Wege, durch Lösen derselben.

I. Pyrit [LXXI].

1. 0·75 g feines Pulver werden mit 30 ccm kaltem Königswasser übergossen, eine Viertelstunde damit stehen gelassen und nun vorsichtig bedeckt auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Eintrocknen, Wiederaufnehmen mit salzsaurem Wasser und Abfiltrieren der Kieselsäure erfolgt die Bestimmung des Eisens und des Schwefels wie bei Eisenvitriol (III. S. 18), die der zufälligen Beimengungen wie S. 211.

Über das Mitreißen des Eisens durch Bariumsulfat vgl. Journ. f. pr. Chem. **39**, 321.

2. Desgleichen kann auch die Oxydation des Kieses durch Erwärmen mit Salzsäure 1 : 1 unter zeitweisem Zusatz kleiner Quantitäten von gepulvertem Kaliumchlorat allmählich erfolgen. Ganz besonders eignen sich hierfür geräumige hohe Meißener Tiegel mit kurzem dickem Glasstab und Uhrschalbedeckung (Glas mit einem Ausschnitt).

II. Zinkblende [LXXII].

0·75—1 g feines Pulver kommen in eine Porzellanschale, werden mit 10—15 ccm Königswasser übergossen und nach viertelstündigem Stehenlassen damit auf dem Wasserbade erwärmt. Da sich hierbei ein Teil des Schwefels als solcher abspaltet, hat man nun die vollständige Oxydation desselben durch Bromzusatz zu vollenden, zu welchem Zweck vorerst die Metallösung mit etwas Wasser zu verdünnen ist. Nach erfolgter völliger Lösung des Schwefels dampft man zur Trockne, nimmt mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure auf, filtriert die Gangart ab, fügt zu dem erhaltenen Filtrat 5 ccm Eisessig und trennt Eisen, und

Zink mit Ammoniakwasserstoffsuperoxyd wie S. 68. Nach dem wiederholten Verdampfen nur auf dem Wasserbade wird nunmehr das Zink bestimmt, indem man die von zufälligen Beimengungen abfiltrierte wässerige (event. mit Essigsäure angesäuerte) Lösung in eine heiße Natriumkarbonatauflösung (5—10 g Sodakristalle auf 100 ccm Wasser) tröpfelt, die Fällung so lange direkt erhitzt, bis sie nicht mehr nach Ammoniak riecht, abfiltriert, heiß auswäscht (Platinprobe), trocknet und als Zinkoxyd wägt.

Das Zinkfiltrat säuert man mit Salzsäure an und fällt daraus die Schwefelsäure nach S. 12. Zu dem kochenden Bariumsulfatfiltrate setzt man 15 ccm kochende verdünnte Schwefelsäure, filtriert die erkaltete Flüssigkeit von dem ausgefallenen Bariumsulfat ab und prüft sie mit Schwefelwasserstoff auf Spuren von Arsen.

Anm. 1. Das gewogene Zinkoxyd muß völlig löslich sein in verdünnter Essigsäure. Ein unlöslicher weißer Rückstand kann aus Tonerde oder Kieselsäure bestehen; besitzt er eine dunkle Farbe, so deutet dieses auch auf die Gegenwart von Kupfer und Nickel.

Anm. 2. Sind der Zinkblende Calcium- und Magnesiumverbindungen beigemengt, so befinden sich dieselben gleichfalls bei dem Zinkoxyd. Zur Prüfung darauf wird letzteres in ganz verdünnter kalter Essigsäure 1 : 6 gelöst, von Spuren von Filterasche, Tonerde, Kieselsäure, Kupferoxyd und Nickeloxydul abfiltriert (mit kaltem Wasser auswaschen), diese Lösung mit verdünnter Schwefelsäure in starkem Überschuß versetzt, sodann mit dem doppelten Volumen Alkohol 12 Stunden stehen gelassen und ein etwaiger Niederschlag abfiltriert und auf Gips untersucht. Das alkoholische Filtrat dampft man auf ca. 50 ccm ein und tröpfelt diese Flüssigkeit in ein Gemisch von 30 ccm konz. Ammoniak, 25 Wasser, 5 konz. Salzsäure und 5 ccm Natriumphosphat. Ein nach längerer Zeit entstehender Niederschlag ist zu sammeln, mit verdünntem Ammoniak auszuwaschen, in Salzsäure zu lösen und unter Zusatz einiger Tropfen Natriumphosphat nochmals mit Ammoniak zu fällen $= Mg \cdot NH_4 \cdot PO_4 \cdot 6\,H_2O$.

Beabsichtigt man die Bestimmung des Schwefels getrennt von den Metallfällungen auszuführen, so ist zuvor das Eisen zu entfernen, da es von dem Bariumsulfat in beträchtlicher Menge mitgerissen wird (S. 212). Hierzu läßt man die 2—3 ccm konz. Salzsäure enthaltende Zinkeisenlösung in 50 ccm verdünntes Ammoniak (1 : 3) fließen, filtriert nach dem Erwärmen ab, verdampft im Filtrat das überflüssige Ammoniak, säuert reichlich mit Salzsäure an, verdünnt auf 150 ccm und fällt die Schwefelsäure nach S. 12. Vgl. auch bei Eisensulfat S. 18. Zink wird in verdünnter, ordentlich saurer Lösung von Bariumsulfat so gut wie nicht mitgerissen.

Zink und Eisen werden nun in einer zweiten abgewogenen Substanzmenge bestimmt.

III. Bleiglanz[1] [LXXIII].*

0·70—0·75 g fein gepulverten Bleiglanz befeuchtet man in einer Porzellanschale mit verdünnter Salpetersäure, läßt einige Minuten kalt stehen und fügt jetzt 10 ccm konz. Salpetersäure hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade und dampft entsprechend ein. Man versetzt nun von neuem mit Salpetersäure und Wasser nebst 10—15 Tropfen Brom und erwärmt unter öfterem Umrühren so lange, bis aller Schwefel vollständig zur Schwefelsäure oxydiert ist.

Zur sicheren Zerstörung von nebensächlich gebildetem Bromat dampft man die entstandene Salzmasse dreimal für sich mit konz. Salpetersäure zur Staubtrockne ein. Ist dieses geschehen, so kocht man den Trockenrückstand mit 60 ccm Wasser und 20 ccm Salzsäure in der bedeckten Schale kurze Zeit auf, wodurch alles Bleisulfat leicht in Lösung geht. Die zurückbleibende Gangart filtriert man sofort ab (hohes Becherglas hierzu nehmen), wäscht Filter und Trichterrohr tüchtig mit kochendem Wasser aus, verascht und wägt (Porzellantiegel).

Zur Fällung des Bleies erhitzt man zunächst das Filtrat auf freier Flamme zum kochen, bis wieder vollständige Lösung eingetreten ist, und gießt diese sofort in ein bereit gehaltenes Gemisch von 25 ccm Wasser, 50—100 ccm 3 proz. Wasserstoffsuperoxyd und 50 ccm konz. Ammoniak. Das Blei fällt so als ein schön gelbroter, zum Teil kristallinischer Niederschlag aus, dessen Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist. Man läßt nun die Fällung bedeckt unter zeitweiligem Umrühren 6—8 Stunden stehen, filtriert alsdann ab, wäscht sorgfältig mit kaltem Wasser aus, trocknet und wägt das Blei als Bleioxyd im Porzellan- oder im Platintiegel (vgl. S. 245).

Zur Bestimmung der Schwefelsäure dampft man zunächst das Filtrat des Bleiniederschlags auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches ein, gibt dann 5 ccm konz. Salzsäure und ebensoviel Alkohol hinzu und erhitzt einige Zeit ruhig weiter, um bestimmte Mengen von gebildeter Überschwefelsäure zu regenerieren, resp. etwa noch vorhandenes Wasserstoffsuperoxyd sicher zu zerstören. Man fällt jetzt erst die Schwefelsäure mit der berechneten Menge Bariumchloridlösung. Unterläßt

[1] Ber. **28**, 1409.

man diese Vorsichtsmaßregel, so erhält man infolge der Löslichkeit des Bariumpersulfats viel zu niedrige Resultate.

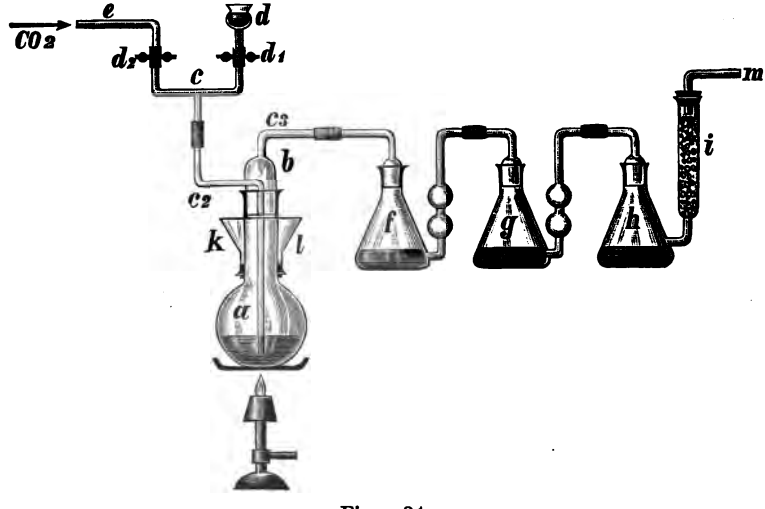
Beispiel. 0·7134 g Bleiganz gaben = 0·0061 g Gangart = 0·86%; 0·6582 g PbO = 0·6110 g Pb = 85·65% Pb und 0·6797 g $BaSO_4$ = 0·0934 g S = 13·09%; in Summa = 99·60%. Die Theorie verlangt 86·58% Pb und 13·42% S.

Geringe Verunreinigungen eines Bleiglanzes mit Kupfer, Nickel, Zink oder Arsen befinden sich bei der Wasserstoffsuperoxydmethode im ammoniakalischen Filtrat und können hier nach der Abscheidung der Schwefelsäure durch Bariumchlorid für sich bestimmt werden (vgl. bei Kupferkies S. 192).

Anmerkung. Das durch Oxydation des Bleiglanzes erhaltene Bleisulfat kann auch durch basisches Ammonacetat gelöst und diese Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd gefällt werden (Journ. f. prakt. Chem. 1892, Bd. **45**, 111), desgleichen eine natronalkalische Lösung desselben durch direkten Zusatz von Brom (daselbst S. 110 und Berichte **28**, 1409).

E. Auf nassem Wege im Kohlensäurestrome [LXXIV],*

welche Methode den nachstehend in Figur 31 abgebildeten Apparat erfordert:

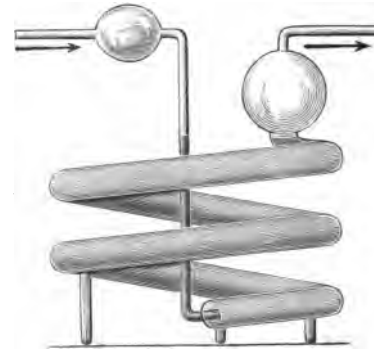


Figur 31.

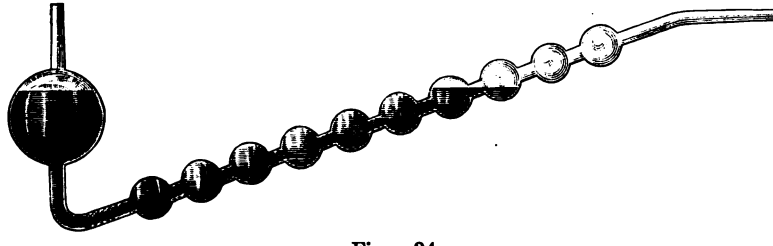
a ist ein 200—250 ccm fassender Kochkolben mit dem Schliffstöpsel *b*, durch dessen Zuleitungsrohr c_2 vermittelst der

T-Röhre *c* von *d* verdünnte HCl eingefüllt[1] und von *e* aus ein konstanter Kohlensäurestrom geleitet werden kann, während c_3 die Verbindung mit den ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd ($1 : {}^1/_{10}$ Volumen verdünntes NH_3) enthaltenden Vorlagen *f*, *g* und *h* herstellt. Die Flüssigkeit in *h* schließt das gleichfalls davon durchdrängte, mit Glasperlen beschickte Ansatzrohr *i* nicht ab,

Figur 32.



Figur 33.

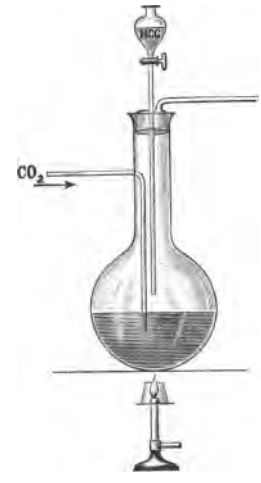


Figur 34.

um den Gasdruck nicht zu stark zu erhöhen. Die Vorlage *g* kann unter Umständen wegbleiben. Zur Ausführung der obigen Methode bringt man 0·5—0·75 g der betreffenden Substanz in Form eines feinen Pulvers in die Kochflasche *a*, übergießt mit 20—25 ccm H_2O, stellt den ganzen Apparat auf und verdrängt zuvörderst alle Luft durch einen mehrere Minuten hindurchstreichenden Kohlensäurestrom. Nun schließt man die Klemmschraube d_2 und

[1] *d* wird durch einen Filtrierstativring festgehalten oder ist einzuklammern.

läßt durch den Trichter *d* ganz allmählich unter Öffnen und Schließen von d_1 50 ccm verdünnte Salzsäure (1:3) zur Substanz fließen, den Eintritt der Flüssigkeit event. durch vorsichtiges Ansaugen bei *m* bewirkend. Hat die freiwillige Gasentwickelung beinahe aufgehört, so setzt man neuerdings den Kohlensäurestrom in Gang, erhitzt bis eben zum Kochen und erhält die Flüssigkeit 5—10 Minuten darin, worauf man im Gasstrome erkalten läßt. Zur Kondensation der H_2O dämpfe schiebt man über den Kolbenhals von *a* unter Zuhilfenahme eines Kautschukschlauches etc. einen abgesprengten Erlenmeyerbecher in der Art wie es die Zeichnung andeutet und füllt ihn mit kaltem Wasser, welches ab und zu durch neues ersetzt wird (Pipette hierzu nehmen).



Figur 35.

Die in den Vorlagen befindliche Flüssigkeit wird kunstgerecht in einer Porzellanschale gesammelt △, auf dem Wasserbade zur Zerstörung von etwas entstandenem Ammoniumhyposulfit stark eingeengt, dann mit Salzsäure angesäuert, genügend verdünnt und nach S. 12 mit Bariumchlorid gefällt.

Die Weiterverarbeitung der Eisenlösung erfolgt nach I. S. 190.

Anm. 1. Die obige Methode kann mit Vorteil zur Bestimmung des Antimons in einem Gemenge von $Sb_2S_3 + Sb_2S_5 + S$ benutzt werden, da diese beiden Sulfide mit Salzsäure eine gleiche Menge von Schwefelwasserstoff frei machen gemäß den Gleichungen:

$$Sb_2S_3 + 6HCl = 3H_2S + 2SbCl_3$$
$$Sb_2S_5 + 6HCl = 3H_2S + 2S + 2SbCl_3.$$

Zur Ausführung dieser Bestimmung bringt man den mit Schwefelwasserstoff erhaltenen, darauf gesammelten und ausgewaschenen Niederschlag von Schwefelantimon samt Filter noch feucht in den Kolben *a* u. s. f.

Da $Sb_2S_3 = 3BaSO_4$ entspricht, so ist bei der Ausrechnung des Antimongehaltes der Fällung $BaSO_4 = {}^2/_3 Sb$ zu setzen.

Anm. 2. Das Schwefelwasserstoffbildungsverfahren findet auch bei vielen technischen Erzeugnissen Anwendung, z. B. bei der Analyse des Ultramarins, wo neben der Bestimmung des Gesamtschwefels (nach S. 212) und der freien Schwefelsäure (Extraktion einer abgewogenen Probe von 1 g mit Schwefelkohlenstoff) auch stets diejenige Menge von Schwefel zu bestimmen ist, welche bei dem Übergießen desselben mit verdünnter Salzsäure entweicht.

Anm. 3. Als weitere vortreffliche Absorptionsapparate mögen hier noch die von Arnold, Winkler und Lunge konstruierten erwähnt sein, deren Handhabung die Figuren 32, 33, 34 ohne weiteres verständlich machen.

Anm. 4. Die Bestimmungen des Schwefels im Brom- oder Chlorstrome vgl. S. 219 etc.

An Stelle des Zersetzungskolbens auf S. 215 benutze ich neuerdings den noch einfacheren (Fig. 35) auf S. 217 abgebildeten, in welchen das CO_2-Zuleitungsrohr eingeschmolzen und der Salzsäuretrichter nebst dem H_2S-Entbindungsrohr eingeschliffen ist. Den unteren Halsteil des Kolbens umgibt man zweckmäßig mit einer Bleirohrkühlschlange, welche sich indessen bei vorsichtig geleiteter Erhitzung entbehren läßt.

Siebenter Abschnitt.

A. Die Bromstrommethode.

I. Bestimmung des Schwefels.
II. Metalltrennungen.

B. Die Salzsäurestrommethode.

I. Trennungen auf trockenem Wege.
II. Trennungen in der Flüssigkeit.

Bestimmungen und Trennungen im Bromstrome.

I. Bestimmung des Schwefels.

1. Bleiglanz[1] = PbS [LXXV].*

Leitet man einen mit Bromdämpfen beladenen Kohlensäurestrom über schwach erhitzten Bleiglanz, so bildet sich flüssiges Schwefelbromür, das leicht überdestilliert, und nicht flüchtiges Bleibromid; ersteres zersetzt sich seinerseits mit dem in den Vorlagen vorhandenen Wasser und Brom in Schwefelsäure und Wasserstoffbromid, zwei Vorgänge, welche in den folgenden Gleichungen ihren Ausdruck finden:

1. $2PbS + 6Br = 2PbBr_2 + S_2Br_2$;
2. $S_2Br_2 + 10Br + 8H_2O = 2H_2SO_4 + 12BrH$.

Zur Ausführung dieser Bestimmung bedient man sich des folgenden Apparates Fig. 36 (S. 220).

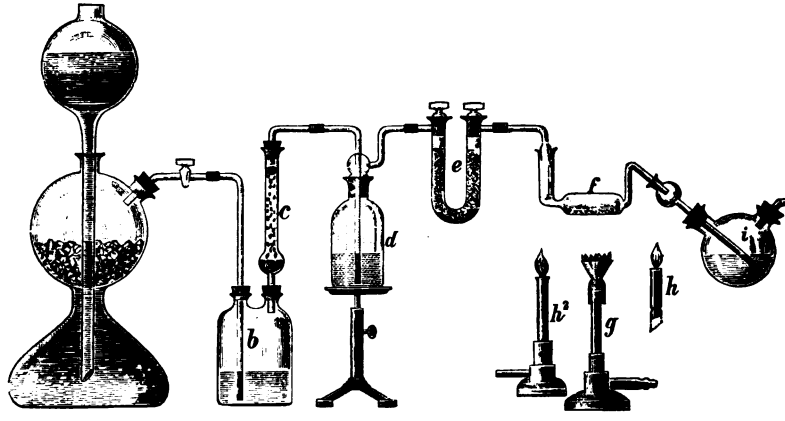
Die Erhitzung von 0·6—0·75 g Bleiglanzpulver mit Brom erfolgt in einem Kohlensäurestrome, der durch konz. Schwefelsäure (*b*) und das mit Chlorcalcium, sowie zur Hälfte mit Doppelspatstückchen beschickten Rohr *c* völlig getrocknet wird. *d* ist zu ein Viertel mit wasser- und chlorfreiem Brom (s. Anm. 1) gefüllt, während das mit Glaswolle versehene Hahnenrohr *e* noch letzte Spuren von Feuchtigkeit zurückhalten soll. Die Spaltbrennerflamme *g* hat eine Entfernung von 5—6 cm zur Substanz in *f* und die zweite Gaslampe *h* ist zum Vorwärtstreiben des Schwefelbromürs bestimmt; ein drittes Flämmchen h_2 soll die Rückwärtsdestillation

---

[1] Journ. prakt. Chem. **45**, 103 u. 113.

von Bromiden verhindern. Die Vorlagen[1] *i*, *k* und *l* enthalten mit etwas verdünnter Salzsäure versetztes Wasser und der mit einem durchbohrten Uhrglase bedeckte ERLENMEYER *m* gewöhnliche Natronlauge zur Absorption von Brom und Bromwasserstoffsäure (s. S. 243).

Zur Verbindung der Vorlagen dürfen nur weich gepreßte, ausgezeichnet schließende Korkstöpsel genommen werden und die mit schwarzen Kautschukschläuchen zusammengehaltenen Röhren müssen einander dicht berühren. Der Einschliffstöpsel von *f* kann durch einen Schlauchüberzug vor dem Herausgleiten besonders geschützt werden. Das Einschliffstück zu dem Kugelrohr von *i*



Figur 36.

setzt sich, wenn vielleicht wünschenswert, bis in das Glasrohr selbst fort. Die Apparate werden jetzt von der hiesigen Firma Desaga und von den Thüringer Glashütten in sehr vollkommener Form geliefert. Man sehe vor allem auf möglichst tiefe, leicht ohne Hemmnis hineindrehbare Schliffstücke, die dann auch tadellos schließen. Zu etwaigen, bei dem Gebrauche notwendig werdenden Dichtungen, welche indessen nur ganz ausnahmsweise vorkommen sollen, nehme man niemals Siegellack, sondern eine wirksame Kollodiumlösung (mit dem Haarpinsel aufzutragen).

Für die Aufbewahrung der Apparate hat sich bei uns ein aus starkem Kupferdraht hergestellter Ständer sehr bewährt.

Die Substanz ist in feinster Pulverform anzuwenden, im

[1] Siehe diese in Figur 25 S. 189, wo die Vorlagen die Bezeichnungen *b*, *c*, *d*, *e* tragen.

Gläschen abzuwägen, direkt in das zuvor genau gewogene Rohr zu schütten (S. 190), darin gut zu verteilen und alsdann im Kohlensäure-Bromstrome, den man im Anfange etwas lebhaft zu nehmen hat, $^1/_2$—1 Stunde zu erhitzen. Das Brom wirkt auf Bleiglanz äußerst leicht ein, indem sich schon in der Kälte eine deutliche Reaktion durch Auftreten von öligen Schwefelbromürtröpfchen bemerkbar macht. Bei ganz mäßiger Hitze,[1] erzeugt durch die kleingestellte, fächelnd hin und her bewegte Flamme *g*, geht die Zersetzung lebhaft von statten, und nur zum Schluß braucht man die Erhitzung bis zum Schmelzen des entstehenden Bleibromides zu steigern, worauf man noch solange erhitzt, bis sich kein Anflug mehr in dem vorderen Teile des Rohres zeigt. Das Bleibromid selbst ist unter den gegebenen Verhältnissen absolut unflüchtig. Das Weitertreiben des Destillates mit dem Brenner *h* geschieht wie bei Bournonit (S. 224). Nach beendeter Einwirkung läßt man in dem verlangsamten Strome genügend erkalten, unterbricht nun denselben und schaltet die Bromflasche aus, um neuerdings bloß Kohlensäure durch den ganzen Apparat zu leiten zur möglichsten Verdrängung des überschüssigen Broms, was das spätere Entleeren der Vorlagen wesentlich erleichtert, welches, wie früher (S. 190), in eine große flache Schale erfolgt. Da sich in der Vorlage *i* etwas Schwefelbromür ansammelt, so achte man auch auf die quantitative Entfernung desselben aus der Kugel (nur durch Ausspritzen mit warmen Wasser, niemals aber mit einem Kautschukschlauchglasstab). Um den noch unzersetzten Bromschwefel vollständig und rasch zu Schwefelsäure zu oxydieren, wird eine reichliche Menge Bromflüssigkeit in die Schale geschüttet und während des Verdampfens (Zugschrank mit Lockflamme) zeitweilig umgerührt, bis eine klare Lösung vorliegt, event. der Bromzusatz erneuert. Die bromfrei gewordene Flüssigkeit fällt man mit Bariumchlorid wie bei I S. 12, unter Vermeidung jedes unnötigen Überschusses.

Das nichtflüchtige Bleibromid wird zunächst im Apparat gewogen;[2] man betrachtet aber diese Bestimmung bloß als Kon-

[1] Das Material darf nicht sofort bis zum Schmelzen erhitzt werden. Sehr praktisch ist immer die möglichste Hochstellung des Apparates, der Art, daß anfangs die Kleinflamme in recht großer Entfernung geraume Zeit wirken kann.

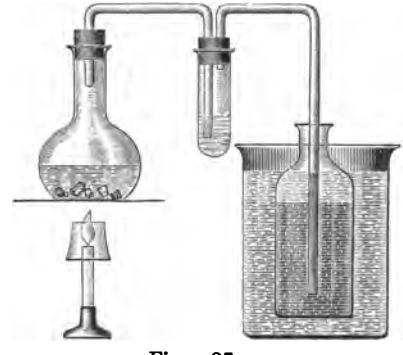
[2] Dessen genaues Leergewicht (ohne Aufschliff- und Zuleitungsrohr) vor Beginn der Operation festgestellt worden war.

trolle resp. vorläufiges Resultat. Hierauf schüttet man die losen Anteile in eine mittelgroße Porzellanschale und erwärmt den zurückgebliebenen Rest mit frisch bereitetem Chlorwasser (Anm. 3), wozu man sich aber nur eines Wasserbades (Porzellanschale mit heißem Wasser) und nicht der direkten Flamme bedienen darf, weil dabei der Apparat leicht zerspringt. Schließlich löst man das gesamte in die Porzellanschale gebrachte Bleibromid vollständig in Chlorwasser auf, unter zeitweiligem Zerdrücken mit einem dicken Glasstabe, fügt am Ende etwas Salzsäure oder Salpetersäure hinzu, filtriert von einer Spur Gangart (Kieselsäure), die später im Porzellantiegel für sich gewogen wird, ab und konzentriert das Filtrat im Becherglas auf ca. 100 ccm, um nun das Blei aus kochend heißer Lösung als Sulfat durch 5 ccm heiße verdünnte Schwefelsäure (s. S. 104) oder in überschüssigem ammoniakalischen Wasserstoffsuperoxyd zu fällen (S. 103). Im ersteren Falle versetzt man die Fällung wenigstens mit dem gleichen Volumen Alkohol, mengt, läßt mehrere Stunden bedeckt auf dem Wasserbade stehen, bis sich der Niederschlag vollkommen klar abgelagert hat, und sodann erkalten, wonach erst filtriert werden kann, und zwar hier unter schwachem Saugen (s. S. 6). Der Rest des Bleisulfats im Becherglase wird mit 50-volumenprozentigem kalten Alkohol auf das Filter befördert, der gesamte Niederschlag damit ausgewaschen, bei 95° scharf getrocknet, möglichst vom Filterpapier getrennt und zunächst das letztere behutsam im Porzellantiegel verascht. Diese Filterasche, welche Bleioxyd und sogar metallisches Blei einschließen kann, überschüttet man mit 2—3 ccm verdünnter Salpetersäure, trocknet auf dem Wasserbade zur Hälfte ein, versetzt jetzt mit einen Tropfen konz. Schwefelsäure, verdampft vollständig und jagt den Überschuß an Schwefelsäure mit rotierender kleiner Flamme hinweg, worauf (etwas erkalten lassen!) die Hauptmenge des Sulfats hinzukommt und alles geglüht wird, zum Schluß zehn Minuten mit voller Flamme. Das Erhitzen vor dem Gebläse ist ausgeschlossen, weil bei hoher Temperatur das Bleisulfat unter Verlust von Schwefelsäure das Porzellan zersetzt.

Das alkoholische Bleifiltrat kann nach dem Verdampfen des Alkohols in einem großen Becherglase u. s. f. auf Spuren von Kupfer, Eisen, Zink, Nickel (Kobalt) und Mangan geprüft werden (s. S. 192). Spuren von Silber werden bei der Gangart und solche von Arsen in dem Bariumsulfatfiltrate zu suchen sein.

Ebenso vorteilhaft ist auch die Fällung des Bleis durch Wasserstoffsuperoxyd. Hierzu kann man die gangartfreie, entsprechend konzentrierte Bleichloridlösung in überschüssiges Ammoniakwasserstoffsuperoxyd unter Umrühren langsam hineingießen, den Niederschlag mehrere Stunden stehen lassen (manchmal umrühren) u. s. f. (s. S. 103).

Anm. 1. Um sich chlorfreies Brom zu verschaffen, schüttelt man das käufliche, unter einer dünnen Wasserschicht aufbewahrte Präparat (50 bis 60 ccm davon) in einem starkwandigen, gut schließenden Stöpselglase andauernd mit 10—15 proz. Bromkaliumlösung und trennt dann beide Flüssigkeiten vermittelst des Kugelscheidetrichters. Das abgelassene Brom wird nun wiederholt mit Wasser gewaschen, bis verdampfte Proben des letzteren keinen Alkalibromid(chlorid)gehalt mehr ergeben. Läßt man endlich das Brom 2—3 mal durch eine vollständig trockene Tröpfelkugel bis auf einen geringen Rest ab und leitet nötigenfalls noch fünf Minuten trockene Kohlensäure hindurch, so ist es für den vorliegenden Zweck als genügend wasserfrei zu betrachten. Man hält sich eine reichliche Menge des Präparates in der für den Bromapparat bestimmten Einschliffflasche für eine größere Anzahl von Bestimmungen im Vorrat und verschließt das Zu- und Ableitungsrohr mit geschickt aus Asbestpapier gedrehten Stäben △. Die in dem Präparat etwa vorhandenen Wasserspuren verschwinden bei dem erstmaligen Gebrauch desselben vollkommen.



Figur 37.

Anm. 2. Die Schwefelsäure darf nicht in freies Brom enthaltender Lösung gefällt werden, da die Halogene Spuren von Bariumsulfat auflösen.

Anm. 3. Zur Darstellung von frischem Chlorwasser dient der oben abgebildete Apparat (Figur 37): Der 250 ccm fassende Kochkolben enthält 50 g Kaliumpyrochromat in groben Stücken und 75 ccm konz. Salzsäure, das damit verbundene Waschrohr etwas Wasser und die Absorptionsflasche destilliertes Wasser (kühlen).

Anm. 4. Alles zur Verwendung kommende Brom muß sicher schwefelsäurefrei sein: Verdampfung einer reichlichen Probe unter dem Zugschrank in einer Porzellanschale und Prüfung des Rückstandes. Findet man Spuren davon, so ist das Brom vorerst mehrere Male in der Stöpselflasche mit Wasser zu schütteln und in der Glashahntropfbirne davon zu trennen.

2. Bournonit etc.: Gruppe II.

II. Trennungen im Bromstrome.

A. Natürliche Sulfide.

1. Bournonit [LXXVI].*

$PbCuSbS_3 = [2PbS + Cu_2S] + Sb_2S_3$ oder
$2[3PbS + Sb_2S_3] + [3Cu_2S + Sb_2S_3]$.
Schwefelantimonblei Schwefelantimonkupfer

Nach dieser Methode lassen sich aus den in der Natur vorkommenden Sulfiden Quecksilber, Arsen, Antimon, Zinn und Wismut als Bromide oder Bromüre resp. Gemische derselben mit Leichtigkeit verflüchtigen, während Silber, Kobalt, Nickel, Blei, Kupfer, Cadmium, Zink und Eisen unter den gleichen Bedingungen nicht flüchtig sind und somit zurückgehalten werden.[1] Die oben aufgeführten Metalle sind nach dem ungefähren Grade ihrer Flüchtigkeit geordnet; das spezielle Verhalten in dieser Richtung sollen nachstehend die Einzelheiten der analytischen Beispiele lehren und aufklären.

Alle diese Trennungen können auch in einem Chlorstrome ausgeführt werden, allein die größeren Schwierigkeiten und Mängel eines solchen Apparates, die im höchsten Grade lästigen Eigenschaften des Chlors und vor allem die Tatsache, daß die unter den gegebenen Versuchsverhältnissen gebildeten Chloride des Bleis, Kupfers, Cadmiums, Zinks und besonders des Eisens viel flüchtiger sind, als die korrespondierenden Bromide, sich also äußerst leicht dem Arsen etc. beimengen, sprechen zur Genüge zu Gunsten der Brommethode, welche daher im Vergleich zu jener nicht nur einfacher und angenehmer, sondern auch rationeller und genauer ist, weshalb das Chlorverfahren immer seltener Anwendung findet. Die Analysen können auf dem offenen Arbeitsplatze vorgenommen werden.

Zur Ausführung der Bournonitanalyse löse man 5 g Weinsäure in 150 ccm verdünnter Salzsäure (1:4), fülle mit dieser Flüssigkeit die Vorlagen *i*, *k*, *l* (S. 189 und 220), gebe 0·75—1 g feinstes Pulver in das Destillationsrohr und erhitze alsdann in einem entsprechend lebhaften Bromstrome, dessen Wirksamkeit sich noch steigert, wenn die Bromflasche in eine mit warmem Wasser an-

[1] Die Destillationen im Chlorstrome werden am sichersten bei bestimmten Temperaturen ausgeführt unter Benutzung des Einschliffapparates (189) und des geschlossenen Luftbades (266).

gefüllte Kristallisierschale zu stehen kommt. Die Erhitzung geschieht ebenfalls wie früher (S. 221) mit einer niedrigen Flamme durch Fächelbewegung, welche nur während der Zeit, wo man mit einer einfachen 6 cm hohen Gasflamme das vollständige Hinübertreiben der flüchtigen Produkte besorgt, stabil unter der Substanz (in der oben angegebenen Entfernung) aufgestellt wird. Die Zeitdauer der Erhitzung beträgt durchschnittlich $^3/_4$—$^5/_4$ Stunden; man muß solange erhitzen, als noch die Bildung eines leicht weiter zu treibenden hellgefärbten Sublimats zu beobachten ist; treten in den oberen Teilen des Sublimationsrohres schwer flüchtige, dunklere bezw. schwärzliche Anflüge auf, so sind sie entweder Anzeichen von zu starker Hitze oder die Vorboten der beendeten Destillation. Auch schmelze man die Substanz wie bei Bleiglanz (S. 219) nicht sogleich durch zu hohes Erhitzen zusammen, sondern warte damit bis zum Schluß der Reaktion, um die noch unzersetzten Teilchen möglichst vor Einschluß zu schützen.

Man läßt jetzt im gemäßigten Bromstrome erkalten, achte darauf, daß die Einschliffteile des Apparates vollkommen sublimatfrei sind, schaltet die Bromflasche aus und schickt schließlich einen viertelstündigen Kohlensäurestrom durch das Ganze. Hierauf wird der Apparat auseinandergenommen, die Vorlagenflüssigkeit wie bei 1 S. 221 eingeengt und am Ende die Schwefelsäure mit einer berechneten Menge an Bariumchlorid gefällt (auf 1 g Bournonit = 1·6 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$). Das erhaltene Bariumsulfat kann erst nach 2—3 stündigem Stehen der erkalteten Flüssigkeit abfiltriert und wie bekannt (S. 7) gewogen werden. Man dekantiere den Niederschlag 2—3 mal mit heißem schwach salzsäurehaltigem Wasser, ehe man ihn auf das Filter gießt.

Nach der Entfernung des überschüssigen Chlorbariums durch verdünnte Schwefelsäure (S. 204), wobei nur ein geringer Niederschlag entstehen soll, Abfiltrieren u. s. f. wird das in dem Filtrat befindliche Antimon mit Schwefelwasserstoff in der Wärme gefällt. Man leitet das Gas solange ein, bis sich das Schwefelantimon gut absetzt, bezw. erhitzt die Fällung bedeckt 1—2 Stunden auf dem Dampfbade und filtriert, unterstützt durch vorsichtiges Saugen, nun den rein orangerot gefärbten Niederschlag (ein Gemenge von Sulfür, Sulfid und Schwefel) durch ein gewogenes Asbestrohr (S. 11). War dieses vorschriftsmäßig hergestellt, so ist das Filtrat völlig klar, andernfalls muß man einige Male

zurückgießen. Ausgewaschen wird das Sulfid mit warmem, schwefelwasserstoffhaltigem Wasser und am Schluß die Flüssigkeit nach Möglichkeit abgesaugt, worauf man zunächst bei 90° trocknet und dann das horizontal eingeklammerte Rohr in einem trockenen Kohlensäurestrome[1] mit beweglicher Flamme mäßig stark glüht bis keine Schwefeldämpfe mehr entweichen. Die nebenstehende Figur 38 möge die Handhabung der Asbeströhre verdeutlichen.

Figur 38.

Das Ende *a* ist durch einen durchbohrten Kork geführt, um das Rohr unbeweglich einzuklammern, und der Korkeinsatz *b* soll den Zutritt von Luft und die Entzündung des entwickelten Schwefeldampfes verhindern; am Schluß kann man ihn herausnehmen, um etwaige letzte Spuren von flüchtigen Produkten mit der Flamme zu vertreiben. Die CO_2 kann unter Umständen auch von *b* aus eingeleitet werden; der Kork *a* fällt alsdann weg. Vor dem Beginn des Glühens muß der Kohlensäurestrom schon eine Zeitlang in Gang gesetzt sein; auch vergesse man nicht zuvor mit einem starken Draht die Glaswolle von der Rohröffnung hinwegzuschieben, weil sie das Durchströmen des Gases hindert. Bemerkt man keine Dämpfe mehr, so läßt man im Strom erkalten, stellt das Rohr verschlossen $^1/_2$ Stunde in den Glockenexsikkator und wägt das Antimon als Sb_2S_3. Es kann füglich behufs Feststellung der Gewichtskonstanz noch einmal geglüht werden.

Eine zweite Art Wägung des Antimons ist diejenige als $SbO_2 = Sb_2O_4$.[2] Zu diesem Zwecke sammelt man die Schwefelantimonfällung auf einem nicht großen Filter und wäscht sie mit einer 5 proz. schwefelwasserstoffhaltigen Ammonitratlösung aus, um damit das sonst sich regelmäßig ereignende Trübedurchlaufen wirksam zu verhüten. Jetzt trocknet man ordentlich bei mäßiger Hitze (80—90°), gibt alsdann den Filterinhalt recht vollständig vom Filter losgelöst in einen mit Deckel gewogenen geräumigen Meißner Porzellantiegel von 50—75 ccm Inhalt und extrahiert schließlich

[1] Im allgemeinen wird hierzu ein Kippscher Entwickler in Verbindung mit einer, konzentrierte Schwefelsäure enthaltenden Waschflasche ausreichen.

[2] Vgl. S. 229.

das auf einer großen Uhrschale ausgebreitete, zuvor durch Anfeuchten (kochendes Wasser) festaufgelegte Filter mit einer geringen, im Reagensrohr aufgekochten Menge Ammonsulfid (5—10 ccm)[1] unter Nachwaschungen mit heißem Wasser (Spritzflasche).[2] Nun wird die Flüssigkeit im Tiegel, welcher bei geschickter Ausführung der Manipulation etwa bis zu zwei Drittel angefüllt ist, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, worauf man denselben in ein Glasdreieck über darunter befindliche rauchende Salpetersäure von 1·5 D. stellt △ und das Ganze, mit einem Becherglase bedeckt, 2—6 Stunden ruhig stehen läßt. Die zur allmählichen Oxydation des Schwefelantimons bestimmte Salpetersäure befindet sich zweckmäßig in einer Kristallisierschale und letztere selbst auf einem flachen glasierten Porzellanteller. Am Ende überschüttet man das entstandene völlig weiße Dioxyd direkt mit der starken Säure, verdampft auf dem Wasserbade, jagt die überschüssige Schwefelsäure im offenen Luftbade fort, glüht und wägt bis zur Gewichtskonstanz, event. nach erneutem Zusatz von etwas Säure. Die Wägung als Sb_2O_4 ist leichter ausführbar als diejenige von Sb_2S_3, da letztere ein tadellos präpariertes und zu behandelndes Asbestrohr verlangt.

Das im Glasrohr verbliebene Gemisch von Bleikupferbromid wird zunächst gerade so mit Chlorwasser behandelt, wie das bei dem Bleiglanz gebildete Bleibromid (S. 222) und eine von der erhaltenen Lösung abfiltrierte geringe Spur Quarz etc. für sich im Porzellantiegel gewogen. Die auf ca. 100 ccm konzentrierte, am Schluß mit 5 ccm Eisessig versetzte Kupferbleilösung schüttet man quantitativ noch heiß in einen Kugelglashahntrichter und läßt sie unter fortwährendem lebhaften Rühren in ein Gemisch von 40—50 ccm konz. Ammoniak und 50 ccm 3proz. Wasserstoffsuperoxyd tröpfeln, den Trichter mit heißem essigsauren Wasser nachspülend. Den erhaltenen dunkelbraunen Niederschlag von Bleihyperoxydhydrat und wahrscheinlich bleisaurem Ammon (weiße, schillernde Blättchen) läßt man erkalten und 3—6 Stunden ruhig stehen (zeitweise umrühren!), worauf man ihn abfiltriert, anfänglich

[1] Frisch aus reinem Ammoniak zu bereiten: von 50 ccm verdünntem Ammon die Hälfte mit Schwefelwasserstoff sättigen und danach mit dem Test vermischen.

[2] Man kann auch diese Lösung für sich im Tiegel eintrocknen und dann erst die einstweilen in einem glatten Schälchen aufbewahrte Hauptmenge Niederschlag zufügen.

mit verdünntem Ammoniak und am Ende nur mit kaltem Wasser auswäscht. Nach dem vollständigen Trocknen bei 95° wird er vom Filter abgelöst, dieses vorsichtig im Porzellantiegel verbrannt, die Asche mit verdünnter Salpetersäure (3—5 ccm) erwärmt, eingetrocknet und nun mit der bei Seite gestellten Hauptmenge Niederschlag zusammen bis zur Gewichtskonstanz geglüht, indem man darauf achtet, daß das so gewonnene Bleioxyd nicht schmilzt, sondern nur eine homogene gelbe resp. rötliche Farbe annimmt.

Die feinste Art der Wägung des Bleioxyds im Platintiegel s. S. 245. Man muß es hier ordentlich zusammenschmelzen (bis zur Gewichtskonstanz).

Das ammoniakalische Kupferfiltrat verdampft man zunächst solange, bis es nicht mehr nach Ammoniak riecht, worauf es entweder als Rhodanür (S. 42) oder mit Schwefelwasserstoff (5 ccm konz. Schwefelsäure hinzugeben!) gefällt wird (s. S. 39). Die Fällung mit Schwefelwasserstoff erscheint hier ebenso vorteilhaft, weil eine kleinere Menge von Kupfersulfid sehr rasch durch Glühen im Sauerstoffstrome in Kupferoxyd überführt werden kann (S. 40), eine Fällung des Kupfers aber mit Natron weniger lohnend, als zuvor eine größere Quantität von Ammonsalz durch Glühen zu verjagen ist.

Der Formel des Bournonits entsprechen 42,55 Blei, 13,02 Kupfer, 24,65 Antimon und 19,78 Prozent Schwefel.

Anm. 1. Bei Benutzung von chlorhaltigem Brom treten geringe Anflüge von flüchtigeren Verbindungen als Bromblei und Bromkupfer auf, welche sehr leicht mit überdestillieren. Sie bestehen aus den Chloriden dieser Metalle[1] und beweisen deutlich die Vorzüge der Brommethode gegenüber dem Chlorverfahren.

Anm. 2. Es empfiehlt sich vor Beginn der Destillation den Apparat auf den guten Schluß aller Teile zu prüfen, zu welchem Ende man ganz langsam Kohlensäure hindurchleitet, welche den ihr entgegenstehenden Druck sämtlicher Röhren überwinden muß. Nimmt man jetzt den Strom schneller und verschließt das zweite Péligotrohr mit einem Glasstabschlauch, so hat völliger Stillstand der immer langsamer kommenden Gasblasen einzutreten. Man suche sich im Interesse sauberer Arbeit gute gesunde Korke aus, presse sie weich und benutze zur Herstellung der Glasröhrenkanäle einen frisch geschärften Korkbohrer, der zum wirksamen Bohren in der Flamme heiß gemacht wird. Eine konsequente, dem Analytiker unentbehrliche Sorgfalt in der Vorbereitung der Versuche trägt ihren reichen Lohn in sich, während ein leichtfertig aufgebauter Apparat zu nichts zu gebrauchen ist. Alles Verkleben und Verschmieren riechender oder

[1] Vgl. Berichte **25**, 737.

dampfender Korkstellen mit Siegellack, Paraffin etc. ist bei der Ausführung quantitativer Arbeiten zu verwerfen, da solche Hilfsmittel gar keinen Schutz vor Verlusten gewähren können, denn die entweichenden Bromiddämpfe dringen nun in innere Teile des Korkes oder verbinden sich mit dem Lack und weiteres.

Anm. 3. Betreffend die Wägung des Antimons als SbO_2. Es hat sich als sehr praktisch herausgestellt, das bei 95° völlig getrocknete, vom Filter abgelöste Schwefelantimon zunächst in einem flachen Meißner Schälchen beiseite zu stellen, jetzt das Filter durch Ammonsulfid zu extrahieren, nur diese Lösung im gewogenen Tiegel einzutrocknen und nun erst die aufbewahrte Hauptmasse des Niederschlags zu dem Trockenrückstand zu geben und wie oben beschrieben mit Salpetersäuredämpfen zu oxydieren.

Anm. 4. Bezüglich der Unterbrechung des Bromstromes bei der Zersetzung des Bournonitpulvers im Apparate sind die folgenden Anhaltepunkte gegeben: Hat man nämlich $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden behutsam erhitzt und abdestilliert, ohne dabei das gebildete Bromidgemisch zusammenzuschmelzen, so wird man kaum noch das Auftreten leicht flüchtigen Sublimats in dem Knierohr beobachten. Schmilzt man aber jetzt die Substanz völlig zusammen, so treten wieder zahlreiche, beim Erwärmen schnell verdampfende Öltröpfchen auf. Die Hauptsache ist nun, das Schmelzen baldigst zu unterbrechen, aber mehrmals zu wiederholen. Meist wird man bereits bei der dritten Schmelze keine Spur von Anflug mehr haben als ein Zeichen, daß die Reaktion vollkommen beendet ist. Bei richtiger Arbeit darf höchstens ein Hauch von schwärzlichem Sublimat (Kupferbromid) an der Oberfläche des Hauptrohres oder am Beginn des Knies erscheinen; allein es destilliert nicht die Spur von Kupfer oder Blei über, was man bei der Benutzung von Chlor gar nicht in seiner Gewalt haben würde.

Anhang. Analyse des Bournonits auf flüssigem Wege.

Hierzu gibt man 1 g des feinen Pulvers, sowie 3—5 g reine zerriebene Weinsäure in eine geräumige ca. 250—300 ccm haltende Porzellanschale, durchfeuchtet alles mit der gewöhnlichen konz. reinen Salpetersäure, fügt 20—25 ccm rote rauchende Salpetersäure hinzu, läßt bedeckt 10—15 Minuten in der Kälte stehen und erwärmt jetzt erst auf dem Wasserbade. Nach erfolgter Reaktion verdünnt man mit kaltem Wasser (50 ccm), schüttet zur Oxydation des freigewordenen Schwefels eine reichliche Menge Brom darauf (etwa 5 ccm) und vollzieht die Haupteinwirkung durch öfteres Umrühren zunächst ohne Erwärmung, am Schluß erst auf dem Wasserbade (Schale bedeckt halten). Ist noch unzersetzter Schwefel da (mattgelbe Pünktchen in dem weißen Bleisulfatpulver und sogen. Fettaugen in der Flüssigkeit), so hat man die Brombehandlung in geschickter Art zu wiederholen. Mitunter sind Schwefelspuren schwer fortzubekommen, und es empfiehlt

sich alsdann der Zusatz von etwas Jod oder Jodwasser, was ganz vortreffliche Dienste leistet. Hat man endlich das Ziel erreicht, so verdampft man auf dem Wasserbade (Deckglas ordentlich abspritzen!) bis nur noch wenig Flüssigkeit da ist, verdünnt wieder durch Wasser und fügt unter Umrühren solange stärkere Natronlauge hinzu, bis eine klare blaue Lösung entstanden ist, worauf die wenigstens auf 250 ccm gebrachte Mischung ohne Verzug abfiltriert und die gesammelte Gangart mit warmem Wasser ausgewaschen wird (im Porzellantiegel wägen). Das alkalische Filtrat versetzt man mit einem Überschuß von Natriumsulfid (s. S. 46) und erwärmt diese Fällung von schwarzem Blei- und Kupfersulfid auf dem Wasserbade solange, bis sich der Niederschlag völlig abgesetzt hat, worauf abfiltriert und mit heißem Wasser, dem man jedesmal etwas Natriumsulfid zufügt, 10—15 mal ausgewaschen wird. In dem Filtrate befindet sich alles Antimon als Natriumsulfantimoniat, das daraus durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung als unlösliches orangerotes Schwefelantimon gefällt wird. Man nehme zur Ausführung dieser Fällung konz. Salzsäure und gieße sie unter lebhaftem Umrühren in die in einem großen, nur bis zur Hälfte vollen Becherglase befindliche Flüssigkeit. Dieselbe wird noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, damit sich der Niederschlag gut ablagert, worauf die Bestimmung des Antimons genau in der gleichen Art erfolgt wie weiter oben näher beschrieben wurde.

Das Filter mit dem Bleikupfersulfid wird ausgebreitet auf eine große Uhrschale gelegt, die Hauptmasse Niederschlag abgeklatscht, der Rest mit heißem Wasser möglichst abgespritzt (dünner Strahl!) und das leere Filter mit heißer, im Probeglase aufgekochter Salpetersäure 1 : 1 (3—4 ccm) ein- oder zweimal übergossen, abgespritzt und sorgsam ausgewaschen. Die Lösung des Bleis und Kupfers erfolgt nun durch Kochen der Flüssigkeit, bis der dabei ausgeschiedene Schwefel keine dunkel gefärbte Partien mehr aufweist. In der abfiltrierten Lösung kann man Blei und Kupfer entweder mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd oder mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol trennen (S. 103). Man vermeide bei dem Lösungsprozeß einen zu reichlichen Zusatz von konz. Salpetersäure, die man nachträglich nicht durch Eintrocknen entfernen darf, weil hierbei eine in Mineralsäuren und deren Gemischen ganz unlösliche Doppelverbindung von Kupferbleisulfat zurückbleibt, welche nur durch basisches

Ammontartrat oder -acetat schließlich in Lösung gebracht werden kann.

Die Bestimmung des Schwefels hat man mit einer extra abgewogenen Menge feinen Pulvers vorzunehmen und zwar unter genau denselben Oxydationsverhältnissen wie oben. Den letzten, nur noch wenig salpetersäurehaltigen Abdampfrückstand löst man schließlich in 250—300 ccm Wasser unter Zusatz der dazu erforderlichen Menge konz. Salzsäure. Diese kochende Lösung wird nun mit einer abgewogenen Menge Bariumchlorid gefällt (S. 203) und der Niederschlag nach dem Erkalten abfiltriert (dekantieren!), geglüht und gewogen. Das so erhaltene Bariumsulfat kann kleine Mengen von Kupfer und Blei einschließen. Auch finden Nachfällungen in dem Filtrate statt (Löslichkeit von Bariumsulfat in Metallsalzlösungen),[1] daher diese Art der Schwefelbestimmung nicht so genau ist wie diejenige mit Zuhilfenahme der Brommethode.

Anm. 1. Das Bournonitpulver muß mit der Weinsäure gleich anfangs zusammen gemischt der Oxydation unterworfen werden, denn setzt man letztere erst im späteren Verlaufe einer Operation zu, so löst sich das erzielte Oxydationsprodukt nicht vollsändig in Natronlauge auf.

Anm. 2. Der Schwefel im Bournonit ist nicht durch die Kaliumkarbonat-nitratschmelze wie bei dem Pyrit etc. (S. 210) bestimmbar, weil hier das Platin zu stark angegriffen wird, wohl aber im Porzellantiegel. Die wässrige Lösung muß dann mit überschüssiger Salzsäure versetzt und gehörig getrocknet werden (S. 283) zur Abscheidung der Kieselsäure vor der Fällung der Schwefelsäure.

Auch kann man sich zur Oxydation des Schwefels einer mehrere Prozente Kaliumchlorat (3—5) enthaltenden kalzinierten Potasche oder Soda bedienen und die Operation in einem 20—25 cm langen und 12 mm weiten einseitig geschlossenen Kaliglasrohr vornehmen (Mischung, Einfüllung und Erhitzen wie bei der Elementaranalyse; vgl. Gattermanns Praxis des organ. Chem. V. Auflage. 81). Nach Ausführung der Schmelze taucht man das Rohr möglichst heiß in ein nicht zu dünnwandiges, bis zu zwei Drittel mit kaltem Wasser angefülltes Becherglas, so daß sie in kleine Stücke zerspringt, erwärmt das Ganze genügend lange auf dem Wasserbade, filtriert ab und behandelt die Sulfatlösung weiter wie oben vorgeschrieben wurde.

2. Rotgültigerz [LXXVII].

Man unterscheidet lichtes Rotgültigerz, Arsensilberblende oder Proustit = $Ag_3AsS_3 = 3Ag_2S + As_2S_3$ und dunkles Rotgültigerz, Antimonsilberblende oder Pyrargyrit = $Ag_3SbS_3 = 3Ag_2S + Sb_2S_3$.

[1] Siehe S. 315 und Journ. f. prakt. Chem. **45**, 109.

Zur Analyse nimmt man 0·75—1 g sehr feines Pulver und verfährt wie bei Bournonit (S. 224), indem man anfänglich jede unnötig hohe Temperatur vermeidet und erst am Ende bis höchstens zum beginnenden Schmelzen des Silberbromids geht, am besten sogar dieses gänzlich vermeidet, um es später leichter in Lösung zu bekommen. Das restierende Bromsilber wird zur Kontrole zunächst im Apparate gewogen und darauf in einer kleinen Menge Kaliumcyanid (2—4 g in 20—25 ccm Wasser) zur Lösung gebracht, um es von der Gangart zu trennen. Ein angeschmolzenes resp. geschmolzenes Präparat muß dabei mit dem Glasstabe zerdrückt werden. Nach erfolgter Auflösung filtriert man ab, wäscht anhaltend mit warmem Wasser aus und verascht die unbedeutenden Spuren von Gangart in einem Porzellantiegel. Erheblichere Mengen davon sind einer besonderen Prüfung auf Silber u. s. f. zu unterziehen. Die Cyansilberbromidlösung gießt man aus der Porzellanschale in ein geräumiges Becherglas, verdünnt entsprechend, säuert stark mit Salpetersäure an und erwärmt den reingelb gefärbten, nicht violett werdenden Niederschlag unbedeckt längere Zeit unter dem Zugschranke (Lockflamme anzünden!) auf dem Asbestteller, um die Blausäure (Vorsicht!) zu vertreiben, Spuren von Silbercyanid zu zerstören und die Fällung zu klären, wonach erst abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen wird (S. 10). Die weitere Verarbeitung des Bromsilbers erfolgt wie im neunten Abschnitt (Wägung des Broms).

Handelt es sich um reinste arsenfreie Pyrargyritkristalle, so füllt man die Vorlagen mit verdünnter Weinsäuresalzsäure (S. 224) und scheidet später aus ihr die Schwefelsäure und das Antimon genau wie bei Bournonit (S. 226) ab. Bei Arsensilberblende resp. bei Trennungen von Arsen und Antimon ist der zitronensauren Lösung (3 g Säure auf die Vorlagenflüssigkeit) entschieden der Vorzug zu geben. In diesen Fällen muß auch derselben von vornherein eine kleine Menge konz. Salpetersäure (3—5 ccm) hinzugefügt werden. Hat man die gebildete Schwefelsäure mit einer berechneten Menge von Chlorbarium gefällt und den Überschuß an letzterem wieder entfernt, so dampft man jetzt die verbleibende Arsenantimonlösung bis auf ein geringes Volumen (50 ccm) ein, indem man ab und zu der Flüssigkeit einige Tropfen konz. Salpetersäure zufügt. Alsdann erfolgt die Ausscheidung des Arsens mit einer berechneten Menge von Magnesiumchlorid mit

sechs Mol. Wasser (S. 204) und die Weiterbehandlung des gefällten Ammonmagnesiumarseniats wie früher (S. 78).

Erhält man ein zu hohes Resultat, so ist der Niederschlag nochmals in Salzsäure zu lösen und jetzt nur mit einem reichlichen Überschuß von Ammoniak niederzuschlagen unter Zusatz von 1—3 Tropfen Magnesiumchloridlösung. Alles Arsenfiltrat wird nach dem Ansäuern mit Schwefelwasserstoff gefällt = Schwefelantimon und dieses wie bei Bournonit in der Form von Sb_2S_3 gewogen (S. 226).

Die Trennung von Arsen und Antimon in zitronensaurer Lösung durch Magnesiumchlorid liefert sehr zufriedenstellende Resultate.

Theoretische Zusammensetzung von Pyrargyrit = 59·97 Ag, 22·21 Sb und 17·82% S und von Proustit = 65·40 Ag, 15·17 As und 19·43 S.

Anmerkung. Eine zu reichliche Menge von Zitronensäure wirkt störend auf die Arsenantimontrennung ein, insofern das Arsen nicht vollständig herausfällt. Man gehe ja nicht über die größte notwendige Menge von 3 g hinaus und beschränke sie entsprechend bei niedrigerem Arsengehalt. Auch sorge man gerade bei der Trennung des Arsens von Antimon für eine längere gute Abkühlung der Fällung und wiederhole sie erforderlichenfalls. Man achte besonders bei der Abscheidung des Antimons in dem Arsenfiltrat auf ein etwaiges Vorhandensein von Arsen (Farbe des Niederschlags und nachträgliche gelbe Flocken im Antimonfiltrat).

3. Ullmannit [LXXVIII].

$NiSbS$ oder $NiSb_2 + NiS_2$.

0·75—1 g feinstes Pulver werden bis zur vollständigen Überdestillation des Schwefels und Antimons erhitzt, wobei man am Schluß verhältnismäßig kräftiger glühen darf, da der Rückstand nicht schmilzt und nur sehr schwer flüchtig ist. Es löst sich leicht in Salzsäure und Salpetersäure unter Erwärmen zu einer grünen Flüssigkeit auf, in der man zuerst die Gangart wie bei Pyrit, Zinkblende etc. (S. 190) bestimmt und danach das Nickel durch Fällen mit Natron oder Natron und Wasserstoffsuperoxyd (S. 58 u. 77). Die gleichzeitige Bestimmung kleiner Mengen von Kobalt neben Nickel s. S. 207.

Die Behandlung der im Bromstrome flüchtigen Produkte S + Sb) ist wie bei Bournonit (S. 224) oder mit gleichzeitigem Arsengehalt wie bei Rotgültigerz (vgl. 231).

4. Fahlerz [LXXIX].*

Man nimmt hierzu wenigstens 0·75 g äußerst feines Pulver, durchschnittlich jedoch 1 g, trage aber alsdann auch für eine ordentliche Verteilung der Substanz im Rohre Sorge. Die Zersetzung im Bromstrome erfolgt fast unter denselben Erscheinungen wie bei dem Bournonit; man richte sich also genau nach den dort angegebenen Verhältnissen, erhitze zunächst nur so gelinde, daß kein Verschmelzen der nicht flüchtigen Bromide erfolgt u. s. f. Das erst am Ende der Operation vorzunehmende Zusammenschmelzen des Rückstandes bietet wiederum einen in jeder Hinsicht zuverlässigen Anhaltepunkt zur richtigen Beurteilung des Endpunktes der Reaktion (s. S. 229).

Die Vorlagefüllung besteht aus einer höchstens dreiproz. zitronen- oder weinsauren Salzsäure (1:4), welcher auf 100 ccm, der annähernd erforderlichen Menge Lösung, 5 ccm konz. Salpetersäure zugemischt werden.

In den Vorlagen befindet sich Arsen, Antimon, die gebildete Schwefelsäure, sowie etwa in dem Erz vorkommendes Quecksilber. Der Trennungsgang dieser Verbindungen, welcher im Hinweis auf das Vorausgegangene hier nicht mehr ausführlich erörtert zu werden braucht, wird der folgende sein: 1. Fällung der Schwefelsäure nach Verjagung des Broms und der Wiederverdünnung auf 250 bis 300 ccm etc. mit einer berechneten Menge von Bariumchlorid; 2. Entfernung der überschüssigen Spuren an letzterem durch Schwefelsäure; 3. Konzentration des Filtrates unter zeitweiligem Zusatz einiger Tropfen konz. Salpetersäure (Arsenverflüchtigung!) bis auf mindestens 10 ccm; 4. Zusatz von 25 ccm Wasser und Übersättigung mit konz. Ammoniak, worauf man völlig abkühlt; 5. Fällung des Arsens mit einer berechneten Menge Magnesiumchlorid u. s. f. (S. 204); 6. Ansäuerung des reichlich verdünnten Arsenfiltrates mit starker Salzsäure (bei Vorhandensein von sehr viel freiem Ammoniak kann dieses zuvor größtenteils verdampft werden) und Fällung von Antimon und Quecksilber mit Schwefelwasserstoffgas; 7. Trennung der letzteren nach S. 125 u. 135.

Mitunter scheidet sich das Quecksilber durch die reduzierende Wirkung organischer Verbindungen in ammoniakalischer Lösung metallisch aus und findet sich alsdann dem Ammonmagnesiumarseniat beigemengt. In diesem Falle löst man den gesammelten Niederschlag direckt auf dem Filter in verdünnter kalter Salzsäure

1:4, wobei das Quecksilber ungelöst zurückbleibt. Durch Erwärmen dieses Filters mit Salpetersäure 1 : 2 unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd oder Bromwasser wird das Quecksilber in Lösung gebracht, filtriert, eingetrocknet, abermals aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff gefällt (S. 194).

Die Arsenlösung wird nochmals mit Ammon gefällt (S. 205) u. s. f., was auch deshalb vorteilhaft erscheint, als sich unter den zuvor gegebenen Verhältnissen dem Niederschlage leicht basisches Magnesiumsulfat beigemischt haben kann. Ebenso ist zu verfahren, wenn sich dem Mg-NH_4-Arseniat organische Substanz zugemengt hatte.

Enthält ein Fahlerz Quecksilber, so hat man solches vor der Fällung der ammoniakalischen Arsenlösung mit Hydroxylaminchlorid (in der Wärme) zu isolieren (S. 131). Das Filtrat der arsensauren Ammonmagnesia wird nach dem Verjagen des freien Ammoniaks und nunmehrigen Ansäuren mit Schwefelwasserstoff gefällt = Sb_2S_3 oder $Sb_2S_3 + Bi_2S_3$, welche letztere mit Natriumsulfid (S. 112) zu trennen sind.

Der im Bromstrome nicht flüchtige Teil besteht meist nur aus den Bromiden von Kupfer und Eisen nebst Spuren von Silber und Gangart. Man löst ihn mit warmer schwacher Salpetersäure, verdünnt ordentlich, filtriert das Silberbromid etc. ab und trennt es von Quarz etc. durch wiederholtes Auswaschen mit warmem Ammon 1 : 2, worauf der ungelöste Rest im Porzellantiegel verascht und gewogen wird = Gangart. Durch Ansäuern des ammoniakalischen Filtrates mit Salpetersäure fällt Silberbromid heraus, welches man nach vorschriftsmäßiger Behandlung filtriert, samt Filter verascht, mit Salpetersäure und Brom regeneriert und wägt (S. 232).

Behandlung der Kupfer-Eisenlösung. 1. Eintrocknung und Wiederaufnahme mit 20 ccm salzsaurem Wasser + 10 ccm Eisessig und Fällung des Eisens in ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd (S. 65); 2. Verjagung des überschüssigen Ammoniaks und Ammonacetats im Filtrat und Fällung der schwach essigsauren Lösung mit Rhodankalium (S. 42 u. 34); 3. gemeinschaftliche Fällung von Nickel und Zink im Kupferrhodanürfiltrat durch Natriumkarbonat (S. 44); 4. Trennung von Nickel (selten auch Kobalt) und Zink nach S. 45 u. 207.

Enthält das niedergeschlagene Eisentrihydroxyd kein Blei, so wird es direkt gewogen (S. 18), sonst löst man es in 50 ccm

heißem Wasser, dem 5 ccm konz. Schwefelsäure zugefügt sind (Spritzflasche), verdünnt auf 150 ccm Volumen und fällt kochend heiß mit Schwefelwasserstoffgas. Der so erhaltene Niederschlag von Bleisulfid ist in wenig Salpetersäure wieder zu lösen, um später das Blei als Sulfat (104) wägen zu können. Etwaige Spuren von Wismut bleiben hierbei gelöst.

Sehr häufig kommen aber auch mehr oder weniger große Mengen von Mangan in den Fahlerzen vor. Schon seit vielen Jahren fällen wir dieses hier nach meiner Wasserstoffsuperoxydmethode zusammen mit dem Eisen als Manganhyperoxydhydrat. Die Trennung des Eisens erfolgte alsdann entweder nach der Hydroxylaminmethode (S. 149) oder durch Natriumsuccinat.

Kürzlich hat auch Dittrich[1] das Wasserstoffsuperoxydverfahren für die Abscheidung des Mangans in den Silikaten empfohlen.

Anm. 1. Vor der Arsenfällung ist ein größerer Überschuß an freier Salpetersäure erst durch Konzentrieren zu entfernen.

Anm. 2. Bei mehr als 1% Ag ist das gesammelte und getrocknete AgBr vom Filter vor dessen Sonderveraschung zu trennen oder man löst alles mit der Spritzflasche in warmem NH_3, verdampft im gewogenen Porzellantiegel, erhitzt gelinde, regeneriert mit HNO_3 und Br u. s. f.

5. Grauspießglanz (Antimonglanz) = Sb_2S_3 [LXXX]a.

Hier ist in dem Destillate der Hauptsache nach nur Schwefelsäure und Antimon wie bereits bekannt zu ermitteln, und zwar mit besonderer Rücksicht auf das gleichzeitige Vorhandensein von Arsenspuren, welche aber behufs ihrer Wägung im Salzsäurestrom auf flüssigem Wege zuvor isoliert werden müssen (S. 279).

In dem nichtflüssigen Rückstande befinden sich außer der Gangart Spuren von Blei, Kupfer und Eisen, welche nach dem Verfahren bei 4. zu trennen sind.

6. Arsenkies = FeSAs oder $FeS_2 + FeAs_2$ [LXXX]b.

Diese Aufschließung im Bromstrome wird zweckmäßiger in dem auf S. 266 angegebenen Nickelluftbade bei bestimmten Temperaturgrenzen ausgeführt. Eine ganz unerläßliche Bedingung ist weiter, daß die Substanz recht fein gepulvert sein muß. Man

[1] Ber. d. D. chem. Ges. XXXV, 4072. — Vgl. hierzu auch G. v. Knorre, Z. f. angew. Chem. Jahrg. 1901, Bd. 14, 1151.

gibt nicht viel mehr als 0·5 g des Minerals in den Glasapparat, verbindet auf der einen Seite mit der Bromflasche, auf der anderen Seite mit der Kugelvorlage und beginnt dann das Erhitzen im Bromstrome. Schon bei 140° fängt das gebildete Schwefelbromid an, in öliger Form überzugehen. In den Vorlagen befindet sich 5—10 proz. Salpetersäure. Bei 210° geht am Ende alles Arsen als Bromür über. Steigert man jetzt die Hitze um einige Grade, so tritt ein Moment ein, wo sich an dem nach unten gebogenen Schenkel der Glasente ein brauner Ring bildet. Dies ist sicher der Zeitpunkt, mit dem Erhitzen aufzuhören, da der beobachtete Ring von Eisenbromid herrührt. Alles übrige ist wie in den vorgangegangenen Beispielen zu erledigen: Ausfällung der Schwefelsäure mit einer berechneten Menge von Bariumchlorid, Entfernung des Überschusses und Isolierung des Arsens als Ammonmagnesiumarseniat. Das Filtrat hiervon soll eisenfrei sein (Ammonsulfidprobe).

Der im Bromstrome nichtflüchtige Teil des Minerals ist in HCl zu lösen unter Zufügung einiger Tropfen starker Salpetersäure und das Eisen aus der kochenden Lösung mit überschüssigem Ammoniak zu fällen etc. Im Filtrate trifft man bisweilen kleine Mengen von Zink an, die man am besten mit Ammoniumsulfid fällt, filtriert und als ZnO wägt. Bei zinkhaltigen Arsenkiesen ist es rationeller, die Eisenfällung wie S. 68 vorzunehmen.

Anmerkung. Das Auswaschen des ZnS hat mit verdünntem warmen Ammonsulfid zu geschehen. Der Niederschlag geht durch bloßes Glühen in ZnO über.

Analysen-Beispiel. 0·5802 Arsenkies gaben 0·8064 g $BaSO_4$ = 0·1107 g S; 0·2891 Fe_2O_3 = 0·2023 Fe; 0·0054 ZnO = 0·0043 Zn; 0·5298 $Mg_2As_2O_7$ = 0·2563 As und 0·0089 g Quarz:

Gefunden.	Theorie.
S = 18·88%	19·65%
Fe = 34·51%	34·33%
Zn = 0·74%	—
As = 43·72%	46·02%
Gangart = 1·51%	—
99·36%	100·00%

7. Kobaltglanz = Co(Fe)AsS oder $CoS_2 + CoAs_2$ [LXXX]c.

Der Kobaltglanz ist das widerstandsfähigste Sulfid, welches wir kennen, und von Br nur schwierig aufschließbar; aber auch Chlor

zersetzt es ebenfalls recht langsam. Am zweckentsprechendsten erweist sich ein mit Cl beladener Bromstrom, wozu der CO_2-Apparat durch einen KIPPschen Chlorentwickler (mit Chlorkalkwürfel-Füllung nach WINKLER) ersetzt wird. Er gewährt zugleich den Vorteil, das Eisen vollständig zurückzuhalten, was mit bloßem Chlor kaum gelingt. Man hüte sich, den Gasstrom anfangs zu schnell zu nehmen, um nicht Substanz, welche hier als äußerst feines Pulver angewandt werden muß (höchstens 0·6 g) mechanisch mitzureißen. Man beginne den Zersetzungsprozeß bei 150° und gehe bald bis zu 220° hinauf. Die Einwirkungsdauer beträgt im Mittel 2—$2^1/_2$ Stunde.

Nach beendeter Zersetzung wird der Inhalt der Vorlagen in eine große Schale gebracht, mit 10 ccm Brom versetzt und bis auf ein geringes Volumen eingedampft. Etwaige mechanische Verunreinigungen werden jetzt abfiltriert und das Filter mit heißem Wasser ausgewaschen. Die Fällung der in der Lösung enthaltenen Schwefel- und Arsensäure geschieht wie bereits beschrieben. Bei sorgfältig durchgeführter Arbeit darf das Arsenfiltrat keine Spur Eisen enthalten. Man vergesse nicht auf Spuren von Antimon und Wismut Rücksicht zu nehmen. — Der im Destillationsgefäße zurückgebliebene, nicht flüchtige Rückstand von Eisen und Kobalt wird im Apparate selbst durch Zusatz von heißem Wasser und einigen Tropfen konz. Salzsäure gelöst. Sollten trotz dieser Behandlung noch Spuren an den Wandungen haften bleiben, so ist es zweckmäßig, das ganze Gefäß in kochendes Wasser zu hängen, worauf man die etwa vorhandene Gangart (meist nur etwas Quarz) abfiltriert und wägt.

Das Filtrat der Gangart wird unter Zugabe von 20 ccm Eisessig in einen Tropftrichter gebracht. Gleichzeitig stellt man sich ein Gemisch von Wasserstoffsuperoxyd und konz. Ammoniak (50) im Verhältnis von 1:2 her. In dieses Gemisch läßt man nun langsam die Lösung aus dem Tropftrichter fließen. Der hierdurch erhaltene Niederschlag wird auf dem Wasserbade erwärmt und sogleich abfiltriert. Auszuwaschen ist mit einer Lösung von Ammoniumacetat, konz. Ammoniak und am Ende mit kochendem Wasser. Um ein absolut kobaltfreies Eisen zu erhalten, löst man den Niederschlag wieder auf dem Filter in verdünnter Salzsäure, verdampft zur Trockne, nimmt den Rückstand in wenig verdünnter Salzsäure auf und fällt das Eisen nochmals in der oben angegebenen Weise mit Wasserstoffsuperoxyd u. s. f.

Aus dem Filtrate kann zunächst durch wiederholtes Eindampfen zur Trockne die Hauptmenge Ammonacetat beseitigt werden, ehe man den Rest durch Glühen verjagt. In der mit wenig verdünnter Salzsäure hergestellten Lösung sind Kobalt und Nickel nach einer der früher angegebenen Methode (S. 207) zu trennen, hier am sichersten wohl durch Kaliumnitrit. Das alles Nickel eventuell auch Zink enthaltende Filtrat wird vorerst mit überschüssiger HCl eingetrocknet etc. und schließlich Nickel und Zink nach (S. 44) getrennt.

Die Kobalt-Eisentrennung kann auch durch Natriumsuccinat unter Wiederholung der Fällung ausgeführt werden.

Beispiel. 0·5943 g Substanz gaben 0·8425 g $BaSO_4$ = 0·1161 g S; 0·0298 Fe_2O_3 = 0·0208 Fe; 0·5392 $Mg_2As_2O_7$ = 0·2607 As; 0·1846 Co, 0·0062 g Ni und 0·0045 g Gangart.

	Gefunden.	Theorie.
S =	19·52%	19·33%
Fe =	3·50%	—
Co =	31·06%	35·41%
Ni =	1·04%	—
As =	43·87%	45·26%
Gangart =	0·75%	—
	99·74%	100·00%

8. Gemische von Arsen-Thallium-Sulfiden [LXXX]d.

Die Ausführung der Analyse erfolgt im Bromstrome bei einer Temperatur von 100 bis höchstens 120°, zu welchem Zweck man das auch hier mit größtem Nutzen verwendbare Nickelluftbad durch das zollhohe Flämmchen eines Mikrobrenners erhitzt, der dafür bereits vollkommen ausreicht. Zuerst treten nur ölige Produkte auf, allmählich aber ein festes Sublimat von Arsenbromid, das sich mit der Fächelflamme leicht weiter treiben läßt. Schließlich destilliert nichts mehr über, was bei 0·5—0·6 g Substanz $1^1/_2$—2 Stunden Dauer beansprucht.

Schwefel- und Arsensäure der Vorlagen werden wie bei Realgar beschrieben (S. 200) steht getrennt. Den nichtflüchtigen Rückstand im Glasrohr übergießt man mit etwas konz. Salpetersäure, durch deren Einwirkung beim längeren Stehen prismatische Kristalle (Thallinitrat?) gebildet werden, leicht löslich bei Zusatz von Wasser. Diese Lösung scheidet aus Jodkalium sofort alles Jod aus. Sie ist daher vor ihrer Fällung erst einzutrocknen,

danach wiederholt mit schwefliger Säure abzurauchen, mit heißem Wasser schließlich aufzunehmen, zu filtrieren und das Filter mit kochendem Wasser solange auszuwaschen, bis alles etwa noch vorhandene schwerer lösliche Thallisulfit sich völlig gelöst hat.

Nunmehr ist das heiße Filtrat mit einem nicht zu großen Überschusse an Kaliumjodid zu fällen, mit $^1/_6$ Volumen Alkohol zu vermischen und der Niederschlag nach dem Erkalten ohne Verzug auf einem bei 105° getrockneten, gewogenen Filter zu sammeln, mit 30proz. Alkohol auszuwaschen und bei 105° auf konstantes Gewicht zu bringen. War die Flüssigkeit zu sauer, so bleiben nicht unbeträchtliche Mengen von Thalliumjodid gelöst. In diesem Falle tut man besser, die Flüssigkeit vor der Fällung des Thalliums mit Ammoniak schwach alkalisch zu machen und dann erst zu fällen, oder man dampft das Filtrat der Fällung im Becherglas zur Trockne (bei Jodausscheidung mehrmals), nimmt nur mit Wasser auf, setzt etwas Hydrazinchlorid hinzu, neutralisiert, erwärmt und ergänzt nochmals mit etwas Kaliumjodidzusatz und Alkohol. Eine hierbei erhaltene Nachfällung sammle man auf einen neuen gewogenen Filter.

Anm. 1. Das erhaltene Thalliumjodid darf im Spektralapparat nur die grüne charakteristische Thalliumlinie zeigen.

Anm. 2. Ein sehr schönes Mineralbeispiel für obige Trennungen bildet der in Macedonien aufgefundene, jedoch sehr seltene Lorandit, AsSTl, von welchem ich in letzter Zeit einige Analysen auszuführen Gelegenheit hatte.

9. Trennung des Selens und Tellurs von Metallen [LXXX]e.

Beispiel: Die Analyse von Tellurpalladium.

Etwa 0·4 g der gepulverten Palladiumlegierung werden in dem Destillierrohr des Bromierungsapparates gleichmäßig verteilt und der Einwirkung der Bromdämpfe zunächst in der Kälte ausgesetzt. Es bilden sich braunrote Verbindungen von Brompalladium und Bromtellur, wobei sich zugleich das Volumen der Substanz stark vergrößert. Nun wird im Kohlensäurebromstrome zur Überdestillation des flüchtigen Bromtellurs gelinde erwärmt. Der größte Teil desselben geht bereits hierbei direkt in die Vorlagen über, welche 100 ccm verdünnte Salzsäure im Verhältnis von 25 ccm Salzsäure + 75 ccm Wasser enthalten, während sich ein Rest als gelbrotes Sublimat an die Glaswandungen

ansetzt, jedoch ebenfalls bei etwas erhöhter Temperatur leicht flüchtig ist. Nach zwei Stunden geht kein Tellur mehr über, und es zeigt sich allmählich im oberen Destillierrohr ein dunkler, nicht weiter flüchtiger Anflug als Zeichen, daß die Trennung vollendet war. Zum Schlusse wird die Erhitzung bis zur Rotglut gesteigert, die letzte Spur von Sublimat noch übergetrieben und endlich im Bromstrome erkalten gelassen. Die Bromflasche wird jetzt ausgeschaltet und durch einen kräftigen Kohlensäurestrom das überschüssige Brom aus dem Apparate möglichst entfernt. Im Rohr hinterbleibt alles Palladium als schwarzrotbrauner, körniger Rückstand. Dieser wird in Königswasser gelöst, in einer Porzellanschale durch Eintrocknen Brom und Säuren verjagt, nochmals mit konz. Salzsäure verdampft, um alles Palladium in Palladiumchlorür überzuführen, der Trockenrückstand mit starker Salzsäure aufgenommen, die Lösung sehr verdünnt und filtriert. Im Filtrate wird das Palladium durch Hydrazin (S. 168) oder Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in der Wärme gefällt, der Niederschlag von PdS gesammelt, mit heißem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Das Filter, von der Hauptmenge des Niederschlages befreit, ist im Roseschen Tiegel zu veraschen, der Niederschlag hinzuzugeben, vorsichtig im Sauerstoffstrome zu glühen und als Palladiumoxyd PdO_2 zu wägen. Das Oxyd wird hierauf im Wasserstoffstrome zu reinem Palladium reduziert und zur Kontrolle als solches gewogen.

Die salzsaure Lösung des Tellurs wird in einer flachen Porzellanschale zur Entfernung des Broms eingedampft, der Rückstand mit konz. Salzsäure aufgenommen, schwach verdünnt und filtriert. Im Filtrate erfolgt sodann die Bestimmung des Tellurs entweder durch Fällung mit Hydrazinsulfat bezw. dem Chlorid (S. 142).

In analoger Weise sind die anderen im Bromstrome nichtflüchtigen Metallbromide von Tellur oder von Selen zu trennen. Die an der einen oder anderen Stelle notwendig werdenden Modifikationen in der Methode dürften sich hierzu leicht finden lassen. Einige meiner Schüler beschäftigen sich übrigens derzeitig mit solchen Aufgaben.

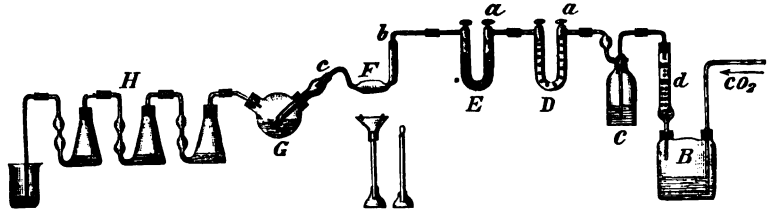
B. Künstlich gewonnene Sulfide.

a) Metalltrennungen durch Erhitzen der mit Schwefelwasserstoff gefällten Sulfide im Bromstrome.

α) Sammlung des Sulfidgemenges auf einem gewogenen Filter, Bromierung der Trockensubstanz unter Zurückwägung des Filters mit Rest.

1. Wismut und Blei[1] [LXXXI].*

Metallisches Wismut (0·3—0·35 g) resp. Wismutoxyd und reines Bleinitrat (ca 0·4 g) werden in verdünnter Salpetersäure gelöst (geräumiges Becherglas), die Metallsalze zur Trockne verdampft, mit 100—125 ccm Wasser und der nötigen Menge starker Salzsäure aufgenommen, warm mit Schwefelwasserstoff gefällt, die niedergeschlagenen Sulfide auf einem nicht zu kleinen, gewogenen



Figur 39.

Filter (s. S. 197) gesammelt und mit warmem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, sodann von neuem bei 100° getrocknet, gewogen, zur Zurückwägung des Filters[2] behutsam auf ein flaches Meißner Schälchen und von da in das Einschliffdestillierrohr gebracht. Bei der nunmehrigen Erhitzung im Brom-Kohlensäurestrome[3] destilliert alles Wismut als geschmolzenes Bromwismut über, während Bleibromid zurückbleibt. Für derartige Metalltrennungen hat sich die folgende Modifikation des Brom-Apparates (Figur 39) als sehr praktisch bewährt (vgl. S. 220).

Zur absolut sicheren Trocknung des Broms ist vor dem mit Glaswolle angefüllten U-Rohr *E* ein solches (*D*) mit Glasperlen, die mit konz. Schwefelsäure benetzt sind, eingeschoben. Man

[1] Literatur: Ber. **24**, 3746; **25**, 124 und 736; **26**, 1422; Z. f. anorg. Chem. **9**, 194 und Chemiker-Z. 1895. Repert. 290.

[2] 1·5 g Hauptniederschlag liefern im Mittel 0·005—0·02 g Restsubstanz.

[3] Desgleichen auch in einem trocknen mit Brom beladenen Luftstrome.

lasse höchstens 10—15 Tropfen der Säure mittels Trichters in jeden Schenkel eintröpfeln und erneuere nach einigen Analysen die Füllung. Nunmehr dient das sich anschließende Glaswollerohr zum Zurückhalten etwaiger im Gasstrome mechanisch mit übergerissener Schwefelsäurespuren.

Als Vorlagen neben der Hauptkugel *G* dienen drei mit eingeschliffenen Stöpseln verschließbare Volhardsche Absorptionskölbchen *H*, von denen das letzte, desgleichen das am Ende noch aufgestellte Bechergläschen Alkohol zur Aufnahme des überschüssigen Broms enthält, während die vorausgehenden mit verdünnter Salpetersäure[1] (1:2 Wasser) beschickt sind.

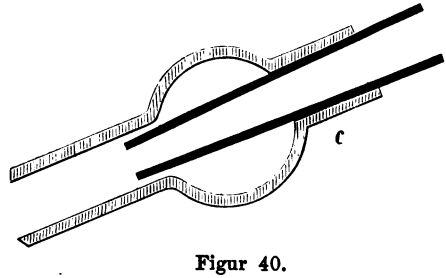
Zum Gelingen der vorliegenden Trennung sind die im Nachfolgenden zusammengefaßten Vorsichtsmaßregeln unerläßliche Bedingung. Zunächst ist es notwendig, die mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Sulfide nicht längere Zeit stehen zu lassen, weder in der Flüssigkeit, noch in den Trichtern u. s. f., sondern tunlichst bald zu verarbeiten. Es drängt sich hier die Erfahrung auf, daß eine zu lange andauernde Einwirkung der Luft auf das Sulfidgemisch schädlich ist, ja sogar zu unbrauchbaren Resultaten führen kann, indem solche Präparate bei der späteren Erhitzung im Bromstrome nicht glatt die reinen Bromide, sondern auch Oxyverbindungen liefern, ein Umstand, welcher die vollständige Verflüchtigung des Wismuts durch diese Bildung von nicht flüchtigen Oxybromiden beeinträchtigt. Man richtet es deshalb immer so ein, daß man abends die Lösung zum Einleiten des Schwefelwasserstoffgases fertigstellt, am anderen Morgen ohne Verzug die Fällung vornimmt, dieselbe sofort abfiltriert, darauf vorsichtig aus dem Trichter herauszieht und schließlich den Niederschlag zunächst auf einer flachen Porzellanschale und dann erst im Filterglas trocknet, damit man also jedesmal am folgenden Nachmittag nach Beginn der Analyse die Erhitzung im Bromstrome auszuführen in der Lage sich befindet. Am allerschönsten gelingt die Austreibung des Wismuts durch Brom, wenn sich der Schwefelwasserstofffällung eine ziemlich reichliche Menge Schwefel beigemengt hat, und erscheint es somit vorteilhaft, der salzsauren Metalllösung vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffgases einige Tropfen roter rauchender Salpetersäure zuzufügen.

Vor dem Hineinbringen des zuvor auf ein Meißener Flach-

[1] Unter Umständen Salzsäure.

schälchen geschütteten Sulfidgemisches in das Kaliglasrohr berücksichtige man auch eine passende Zerkleinerung, sowie am Ende eine gleichmäßige Verteilung der Substanz, um damit eine recht durchgreifende und rasche Einwirkung des Broms zu erzielen. Ferner beachte man, den Bromstrom gleich vom Beginn der Operation an ziemlich geschwind zu nehmen (ca. 300 Gasblasen in der Minute aus einem 6 mm weiten Glasrohr), da ein gewisser Brommangel die Bildung von leicht flüchtigem Wismuttribromid benachteiligt. Man steigere daher auch im ersten Verlauf der Reaktion die Verdampfung des Broms, indem man den Bromentwickler in eine warmes Wasser enthaltende Kristallisierschale stellt. Außerdem gilt es besonders anfänglich einer Rückwärtssublimation wirksam vorzubeugen, wozu man gleichzeitig unter dem Rohr *b* ein ganz kleines Flämmchen aufstellt (s. Figur S. 189, 220 u. 242). Erst am Schluß der Bromierung und während des Erkaltens des Rohres wird man natürlich den Gasstrom entsprechend mäßigen.

Das Trocknen der Fällung bei 100° kann unterbrochen werden, wenn sich nach viertelstündiger Erhitzung die Gewichtabnahme in den Grenzen weniger Milligramme bewegt (Verdampfung von Schwefel!). Desgleichen ist es vorteilhaft, vor Beginn der Bromierung einen trockenen Kohlensäurestrom über das Sulfidgemenge zu leiten und dabei äußerst gelinde zu erwärmen, bis Spuren von hygroskopischem Wasser wieder vertrieben sind. Man umgeht damit sicher jede nachträgliche Bildung von Oxybromiden.



Figur 40.

In dem Grade, in welchem Bromwismut abdestilliert, treibt man dasselbe auch mit einer ca. 10 cm hohen Gasflamme in die Vorlage,[1] währenddessen die Spaltflamme unter das Glasrohr gestellt wird (s. S. 219). Geht aber bei der Schmelztemperatur des Bleibromids nichts mehr über, so erhitze man keinesfalls stärker, sondern lasse jetzt ruhig im Bromstrome erkalten. Die Destillationsdauer beträgt $^3/_4$—1 Stunde. Die nachträglich im Kohlensäurestrome

[1] Die dem Destillierrohr angeblasene Kugel darf nicht zu dünn im Glase sein, damit sie sich beim Erhitzen nicht aufbläst. Ihre spezielle Konstruktion verdeutlicht am klarsten die Figur 40.

möglichst entbromten Vorlagefüllungen werden in einer geräumigen Porzellanschale gesammelt und bis auf ein ganz kleines Volumen (5—6 ccm) abgedampft (s. S. 221), worauf man diese klare, mit etwas Wasser verdünnte Wismutlösung[1] in ein Gemisch von 30 konz. Ammoniak, 25—30 Wasserstoffsuperoxyd und 25 bis 30 ccm Wasser schüttet, die Schale hinterher mit verdünnter Salpetersäure nachspritzend. Der erhaltene mattgelbe Niederschlag von Wismuthyperoxydhydrat setzt sich rasch zu Boden und kann sofort abfiltriert werden. Er ist vollkommen unlöslich in Wasser, Ammoniak und Ammonsalzlösungen, filtriert sehr gut und läßt sich rasch auswaschen, besitzt also in jeder Hinsicht analytisch vorzügliche Eigenschaften und ist jetzt diese Art der Wismutausfällung die beste, welche wir besitzen. Man wäscht ihn mit kaltem Wasser unter anfänglichem Zusatz von etwas Ammoniak aus (Platinprobe) und trocknet ihn dann vollständig bei 95°.

Hierauf löst man den Niederschlag möglichst vollständig vom Filter ab, zerlegt dasselbe vorsichtig in kleine Schnitzel und gibt diese in einen Platintiegel. Dieser wird sodann bedeckt in einen Nickelbecher (s. S. 37) gestellt, welchen man seinerseits ebenfalls und zwar mit einer Asbestschale verschließt, um auf diese Weise eine allmähliche Veraschung der organischen Substanz erzielen zu können. Die Erhitzung geschieht vermittelst eines sogenannten Siebbrenners (Fletscher-System), dem man zur Vergrößerung der Flamme das Gas aus 2 Hähnen zugleich zuführt. Zunächst wird erhitzt, bis das Filter ordentlich verkohlt ist, was meist 10—15 Minuten dauert. Hierauf entfernt man die Asbestdecke und den Platindeckel, wobei in der Regel das verkohlte Filter von selbst zu erglühen beginnt. Jetzt muß man zeitweise die Flamme unter dem Luftbade entfernen, der glimmenden Asche vorsichtig mit dem Deckel Luft zufächeln und zum Schluß durch Rühren mit einem langen Platinstabe den Oxydationsprozeß möglichst zu fördern suchen. Auch ist das Flachhinlegen des heißen Tiegels auf ein Tondreieck oder einen Asbestteller unter Luftzufächelung vermittelst der Hand sehr wirksam. Eine absolut vollständige

[1] Hat man den sich ausscheidenden Schwefel nicht wieder durch neuen Bromzusatz oxydiert, so filtriert man nach entsprechender Verdünnung mit Wasser jetzt davon ab, jedoch dafür Sorge tragend, das Filter mit der warmen Säure solange nachzuwaschen, bis ein auf Platin verdampfter Tropfen keinen Rückstand mehr hinterläßt.

Verbrennung erreicht man nicht immer, sondern es können noch kleine Kohleflitterchen zurückbleiben, was aber ganz ohne Belang ist, denn man durchtränkt nunmehr den Tiegelrückstand mit ein paar Tropfen konz. Salpetersäure, dampft auf dem Wasserbade oder im Luftbade bis zur Trockne ein, setzt von neuem wie früher starker Luftbadhitze aus, wobei alle Kohle verschwindet, gibt schließlich den früher beiseite gestellten Hauptniederschlag hinzu und erhitzt abermals im völlig geschlossenen Luftbade.[1] Nach kurzer Zeit ist jetzt alles vollständig verascht und oxydiert, so daß man ohne jedes Bedenken mit der freien Gasflamme schwach glühen und schmelzen darf, wobei das Platin nicht im mindesten leidet. Man wiederhole das Glühen und die Wägung des gewonnenen Wismutoxyds, um sich von dessen Gewichtskonstanz zu überzeugen.

In Ermangelung eines Platintiegels muß der Wismutniederschlag im Porzellantiegel gewogen werden (Filter für sich etc., S. 228). Allein diese Wägung ist gewiß nicht so genau wie diejenige im Platintiegel, da das schmelzende Oxyd die Tiegel stark angreift und damit jede nachträgliche Prüfung und Korrektur äußerst erschwert bezw. direkt verhindert.

Das im Apparat vorhandene Bleibromid wird nach seiner provisorischen Wägung durch frisches Chlorwasser gelöst und danach entweder in ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd oder mit Schwefelsäure und Alkohol gefällt (S. 103).

β) Sammlung des Sulfidgemenges auf einem nicht gewogenen Filter und Veraschung desselben im Apparate selbst.

Hierzu verfährt man genau nach der bei der Trennung von Quecksilber und Zinn ausführlich beschriebenen Weise (S. 126).

[1] Im allgemeinen dürfte es noch praktischer sein, die Hauptmenge des einstweilen aufbewahrten Niederschlags direkt zu dem im Tiegel gebildeten trocknen Wismutnitrat hinzuzugeben und nicht zuvor dieses durch Sondererhitzung im Nickelbecher in Wismutoxyd überzuführen, denn es ist beim Abreiben des Wismutniederschlags vom Filter kaum zu vermeiden, daß einzelne Fasern des Filtrierpapieres sich dem Niederschlag zumengen, welche jetzt unter gleichzeitiger Mitwirkung der bei voller Luftbadhitze aus dem Wismutnitrat entweichenden Stickstoffoxyde rasch oxydiert werden und so ihrerseits keine neuen reduzierenden Wirkungen mehr ausüben können.

Man nehme das betreffende Filter nicht größer als unbedingt nötig, trockne scharf und löse den Niederschlag möglichst vollständig vom Filter ab. Die schließliche Verbrennung der Kohlereste im Sauerstoffstrome vollende man durch mäßige Fächelflammenhitze, um jede Verschmelzung der Oxydationsprodukte (Sulfate etc.) mit der Glasmasse zu verhüten. Nach dem Erkalten gibt man 1—2 g Schwefelpulver in den Apparat, schüttelt gut durch und sulfuriert das rückständige basische Metallsulfat durch Erhitzung in einem trockenen Schwefelwasserstoffstrome unter langsamer Abdestillation des überschüssigen Schwefels (S. 249). Das in einem großen Kippschen Apparate am besten aus Calciumsulfid entwickelte Schwefelwasserstoffgas passiert zum Trocknen eine mit konzentriertem Glycerin beschickte Woulffsche Flasche, deren Ausgangstubus ein Chloralcalciumrohr trägt (S. 203). Zu dem auf trockenem Wege regenerierten Sulfidgemisch bringt man nunmehr den inzwischen aufbewahrten Hauptniederschlag, schaltet das Destillierrohr in den Bromapparat ein und führt die Abscheidung des Wismuts wie S. 245 aus.

2. Wismut und Cadmium [LXXXII].*

Der Gang dieser Analyse ist der folgende. Als Ausgangsmaterial benutzt man metallisches Cadmium und Wismut oder deren Oxyde. Je 0·3—0·4 g davon werden in Salpetersäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit soviel Salzsäure aufgenommen, als eben nötig ist, damit bei dem Zusatz von ca. 100 ccm Wasser kein basisches Wismutchlorid ausfällt. Aus dieser bis zur Kochhitze erwärmten Lösung werden die Metalle durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Sulfide gefällt, auf einen nicht zu großen Filter gesammelt, mit warmem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen und danach im Luftbade vollständig getrocknet. Sodann erfolgt die Destillation im Bromstrome entweder nach Grundlage β oder auch α. Schon in der Kälte wirkt das Brom auf die Substanz ein, bald muß man jedoch die Reaktion unterstützen und vollenden durch mäßiges Erhitzen (niedrige Fächelflamme), wobei man im Rohr das zeitweilige Auftreten einer fahlgelben Flammenerscheinung beobachtet.

Nach etwa $^1/_2$ Stunde ist alles Wismut in die mit Salzsäure 1 : 2 angefüllten Vorlagen gedrängt, während alles Cadmium als Bromid im Schiffchen zurückbleibt.

Man hat bei der Trennung von Wismut und Cadmium besonders zu berücksichtigen, daß am Schlusse des sich vollziehenden Trennungsvorganges nicht zu stark erhitzt wird, wo alsdann kleine lebhaft flimmernde Blättchen von Cadmiumbromid sich dem Gasstrome beizumengen beginnen, und endlich muß man wissen, daß bei der Schwefelwasserstofffällung sehr gern geringe Mengen (0·0010—0·003 g) von Cadmiumoxyd gelöst bleiben, was sich aber durch entsprechende Abstumpfung der freien Salzsäure durch Natriumkarbonat im Verlaufe der Fällung erfolgreich vermeiden läßt.

Das in den Vorlagen befindliche Wismut wird nach Verdampfung der meisten überschüssigen Salzsäure mit Wasserstoffsuperoxydammoniak gefällt u. s. f. (S. 245) und das rückständige Cadmiumbromid zunächst im Apparat gewogen, danach in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, mit Kaliumkarbonat nach S. 86 gefällt und als Oxyd bestimmt.

b) Direkte Sulfurierung des Analysenmaterials durch Zusammenschmelzen mit Schwefel oder mit Jodschwefel in einem trocknen Schwefelwasserstoffstrome.

Man destilliert sich hierzu eine größere Menge arsenfreie Schwefelblumen (50—100 g) in einer geräumigen Retorte, den übergehenden Schwefel in einer flachen Porzellanschale auffangend. Nach völliger Erhärtung zerstößt man ihn zu einem feinen Pulver und verwahrt es in einem Stöpselglase. Eine Probe davon auf dem Platindeckel verdampft, darf absolut keinen Rückstand hinterlassen.

Einen ca. 15 proz. Jodschwefel erhält man, indem man 10 g reines Schwefelpulver mit 1·5 g zwischen Uhrschalen sublimiertem Jod innig in einem Porzellanmörser verreibt. Das Präparat wird in einer gut schließenden Glasstöpselflasche vorrätig gehalten.

In Form eines durchweg feinen Pulvers (ohne gröbere Teilchen) oder blattdünner Folie lassen sich die Metalle bereits durch bloßes Schmelzen mit Schwefel sulfurieren, desgleichen die Sulfate (inkl. der Ammondoppelsalze), Nitrate und Halogenide,[1] sowie die Oxyde. Liegt aber nur wenig kompakteres Metallmaterial (feine Zinnschnitzel, zinnreichere Legierungen etc.), sowie geglühte Zinn-

[1] Die Sulfurierung von sehr flüchtigen Salzen wie Ammoniumzinnchlorid (Pinksalz) für quantitative Zwecke ist natürlich ausgeschlossen.

säure und dergleichen vor, so ist eine vollkommene Sulfurierung nur durch Jodschwefel zu erreichen. Resultatlos verliefen bisher eine Reihe von Sulfurierungsversuchen mit Phosphaten und solche der Tonerde und Titansäure; allein es glückte die Umwandlung von Wolframsäure, Metallchromaten und selbst des Chromsäureanhydrids in Sulfide.

In der Hauptsache verfährt man bei einer Sulfurierung nach der obigen Methode in der Weise, daß man die im Apparate befindliche abgewogene Substanz mit der 6—10fachen Menge fein zerriebenen Schwefels bezw. Jodschwefels überschüttet und durch geschicktes Schütteln und Aufklopfen des Rohres auf die Handfläche ordentlich mischt, einen nicht zu langsamen, getrockneten Schwefelwasserstoffstrom (S. 247) darüber leitet und nun durch Daruntersteilen einer Breitflamme das Ganze zum Schmelzen bringt, worauf die Abdestillation des überschüssigen Schwefels und Jods mit einem zweiten gewöhnlichen Gasbrenner ganz allmählich vorzunehmen ist. Der Prozeß muß ruhig und ohne alles Spritzen oder starkes Aufblähen vor sich gehen. Die oberen Gasflächen des Apparates erscheinen nach beendeten Versuchen klar und kaum ersichtlich beschlagen. Es empfiehlt sich, die Sulfurierung mit einer zweiten Portion Schwefel oder Jodschwefel zu wiederholen. Die Durchschnittsdauer einer Sulfurierung beträgt 15—20 Minuten. Nach diesem Verfahren gelingt es beispielsweise 0·5 g ziemlich gröbliche mit dem Messer zerschnittene Zinnschnitzel vollständig in eine schön blättrige Musivgoldmasse zu verwandeln, die im Bromstrome ohne jedweden Rückstand flüchtig ist.

3. Zinn und Blei [LXXXIII].*

Angewandt werden zu dieser Trennung je 0·35 g Bleinitrat und Zinnsäureanhydrid (vorher ausgeglüht), welche man im Apparate mit der 6—8fachen Menge Jodschwefel zusammenschmilzt. Das Bleinitrat spritzt sehr leicht bei der Sulfurierung, was sich aber vermeiden läßt, wenn man es vor der Abwägung sehr fein pulvert. Die Sulfurierung ist der Sicherheit wegen stets zweimal vorzunehmen. Die Bromierung erfolgt nun genau nach S. 244. Das im Rohr zurückbleibende geschmolzene Bleibromid kann bereits als solches gewogen werden. Dasselbe muß sich vollständig klar in frischem Chlorwasser auflösen. Zur Kontrolle fällt man das Blei am besten aus dieser Lösung in

ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd, um es schließlich als Bleioxyd im Platintiegel zu bestimmen (S. 245). Das so erhaltene Oxyd darf bei seiner Lösung in verdünnter Salpetersäure keinen Rückstand von Zinnsäure hinterlassen.

Die Bestimmung des Zinns in den mit verdünnter Salpetersäure versehenen Vorlagen siehe die folgende Trennung.

4. Trennung von Zinn und Kupfer [LXXXIV].*

Je 0·35—0·5 g zerriebener Kupfervitriol und Zinnoxyd werden zunächst nach der Abwägung im Apparate gemengt, danach eine Stunde auf 150—170° erhitzt zur Verjagung des Kristallwassers (offenes Luftbad), nun 2 mal sulfuriert und schließlich im Bromstrome geglüht. Zuerst geht wesentlich Bromschwefel über, dem rasch das sehr flüchtige Zinnbromid folgt. Nach etwa $^1/_2$ Stunde fängt die Substanz im Schiffchen zu schmelzen an und die Dampfbildung hört nach und nach auf, wodurch sich das Ende der Reaktion anzeigt. Es ist ratsam, jetzt den Bromentwickler auszuschalten und einige Zeit nur trocken Kohlensäure durch den Apparat zu leiten, um danach die Vorlagenflüssigkeit ohne zu starke Belästigung durch Bromdämpfe sammeln zu können. Letztere in einer großen Porzellanschale vereinigten Lösungen werden zunächst bis auf ein kleines Volumen eingedampft,[1] dann zusammen mit der ausgeschiedenen Zinnsäure in einen größeren gewogenen Berliner Porzellantiegel von 40—50 ccm Inhalt gebracht, auf dem Dampfbade von Wasser und im offenen Luftbade von Schwefelsäure befreit, worauf man den Rückstand von Zinnsäure bis zur Gewichtskonstanz glüht, nötigenfalls unter einer vorausgehenden Durchfeuchtung mit konz. Salpetersäure. Hält man unter gegebenen Verhältnissen die Fällungsmethode zur Bestimmung des Zinns für unfehlbarer, so übersättigt man die erhaltene Lösung (unmittelbar nach deren Aufsammlung) mit Ammoniak, fügt überschüssiges Ammonsulfid hinzu und säuert wieder mit verdünnter Salzsäure an. Das ausgeschiedene Zinnsulfid wird filtriert, mit schwefelwasserstoffhaltigem fünfprozentigen Ammonnitrat gewaschen, getrocknet, geglüht und als Zinndioxyd gewogen (S. 268).

Das im Schiffchen befindliche Kupferbromid löst man in verdünnter absolut reiner Salpetersäure und dampft diese Flüssigkeit

[1] Die Gegenwart überschüssiger Salpetersäure immer vorausgesetzt.

in einem geräumigen Porzellantiegel so lange unter erneuter Aufnahme des restierenden Salzes mit der konz. Säure ein, bis alles Bromid vollständig in Nitrat verwandelt ist, worauf man glüht (anfänglich im offenen Luftbade) und wägt; oder man scheidet das Kupfer nach einer der schon behandelten Fällungsmethoden ab (S. 33). Eine direkte Wägung des Kupfers im Schiffchen ist unmöglich, da es nicht in der Form von reinem Bromid zurückbleibt, sondern vermischt mit gewissen Mengen von Bromür.

5. Antimon und Blei [LXXXV].*

Bei der Sulfurierung des hier zur Verwendung gelangenden Gemisches von Antimonpulver (0·25—0·3 g) und Bleinitrat (0·4 g) muß man entsprechend behutsamer verfahren als bei den analogen Zinntrennungen, weil sich sonst minimale Mengen von Schwefelantimon verflüchtigen können, erkenntlich an kleinen rötlichen Flecken im Knierohr. Am besten stellt man eine möglichst niedrige Flamme entfernt unter das Sulfurierungsgemenge und verjagt den überschüssigen Schwefel recht langsam. Obwohl sich das metallische Antimon leichter als geglühtes Zinndioxyd sulfuriert, ist trotzdem anzuraten, die Sulfurierung der angewandten Substanz auch hier zu wiederholen. Das gebildete Antimonbromid geht sehr leicht als gelber Dampf über und löst sich in der Vorlage völlig auf. Man erhitze so lange, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Die Vorlageflüssigkeiten werden analog behandelt wie bei den Trennungen des Zinns von Blei und Kupfer. Nach dem Verdampfen des Wassers, der Salpetersäure und dem Abrauchen aller überschüssigen Schwefelsäure muß man den Rückstand zwei- bis dreimal mit starker rauchender Salpetersäure von 1·5 D. eintrocknen, ehe man glüht und als Antimonylmetaantimoniat wägt. Hat man das Antimon aus den vereinigten Vorlageflüssigkeiten als Antimonsulfid abgeschieden, so führt man entweder die auf einem Filter gesammelte und mit einer 5 proz. schwefelwasserstoffhaltigen Ammonnitratlösung ausgewaschene Fällung in Antimonylantimonat über (S. 226) oder man sammelt sie auf einem Asbestfilter und wägt als Sb_2S_3 (S. 225).

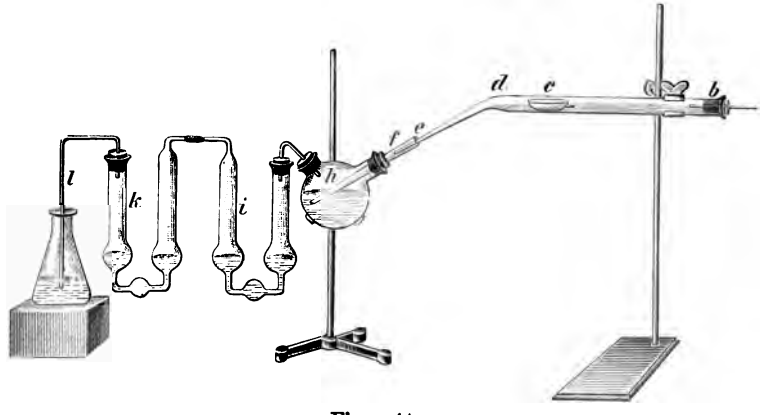
Das nichtflüchtige Bleibromid ist wie bei den vorhergehenden zwei Trennungen zu bestimmen.

Anmerkung. Die sicherste Art einer verlustlosen Sulfurierung des Substanzgemenges ist hier diejenige im geschlossenen Destillierrohr unter Druck (vgl. weiter unten).

6. Antimon und Kupfer [LXXXVI].*

Zur Verwendung gelangt ein Gemisch von metallischem Antimon und von Kupfervitriol. Nach der Vertreibung des Wassers und der Ausführung der Sulfurierung leitet man so lange Brom über die erhitzte Substanz, bis das zurückbleibende Bromkupfer geschmolzen ist und sich keine Antimonbromiddämpfe mehr entwickeln. Man vermeide bei dem Destillationsprozesse jede unnötige Überhitzung, da das Kupferbromid etwas flüchtiger ist als das Bleibromid. Kupfer und Antimon werden wie vorher bestimmt.

Die im Vorausgehenden beschriebenen Metalltrennungen können unter Umständen in dem nachstehend abgebildeten Apparat (Figur 41) ausgeführt werden, wenn auch nicht so vorteilhaft und angenehm.



Figur 41.

Die zur Benutzung gelangende Kaliglasröhre besitzt eine Gesamtlänge von 34·5 cm bei einer Innenweite von 15 mm und einer Glasdicke von 1 mm. Der stumpfwinklig abgebogene Teil derselben beträgt 19·5—20 cm, wovon auf das stabile Obenende 5 cm bei $4^3/_4$—5 mm Lichtenweite am Endpunkte kommen, während das ca. 15 cm lange Aufschliffrohr oben 10 und unten 8 mm Weite hat. Die Schliffstelle[1] selbst mißt 23 mm und ragt 2·5 cm aus dem Verbindungskork hervor. Das die angewandte

[1] Ich empfehle auch hier die Anbringung einer Kugelerweiterung wie bei 1 (S. 242 und 244) als eine vortreffliche Sicherheitsvorkehrung für die Abdestillation der flüchtigen Bromide.

Substanz enthaltende, 7·2 cm lange (ohne Griff) und mindestens 5 ccm Raum fassende Porzellanschiffchen *c* steht vor der Bugstelle *d* 7·5 cm entfernt, so daß für den leeren Teil der Röhre 18—19 cm verbleiben. Die Stelle der VOLHARDschen Absorptionskölbchen wird durch 2 Péligot-Röhren ersetzt, während den Schluß des Ganzen ein mit Natronlauge beschickter Erlenmeyer bildet. Die Vorlagen *h*, *i* und *k* enthalten verdünnte Salpetersäure (1 : 2).

Die der Bromierung vorausgehende Sulfurierung kann in jedem beliebigen anderen Glasrohr erfolgen, worauf man das Schiffchen mit einem Metallhäkchen herausnimmt und nun in den Bromierungsapparat einschiebt. Vergleiche das im Speziellen bei der Sulfurierung und Bromierung von Antimon event. zu Beachtende in der Zeitschr. f. anorg. Chem. **9**, 201 und 202. S. auch Anmerkung S. 251.

7. Woodsches Metall[1] [LXXXVII],*

bestehend aus einer Legierung von Bi, Pb, Sn und Cd, meist in dem Verhältnis 15 : 8 : 4 : 3 = 50 : 26,7 : 13,3 : 10 % auf 100.

Ein größeres Stück der Legierung wird möglichst von der Oxydschicht durch Abschaben befreit und davon ca. 1 g in Form kleiner und dünner Schnitzelchen mit einem scharfen Federmesser abgeschnitten. Gewogen kommt die Metallmischung sodann in den Apparat, worin sie nach Vorschrift durch eine zweimalige Jodschwefelschmelze vollkommen zu sulfurieren ist. Hierauf erfolgt die mit der erforderlichen Umsicht zu leitende Abdestillation des Zinns und Wismuts in einem Bromstrome, welche Operation etwa 1 Stunde Zeit beansprucht. Die Vorlagen sind mit verdünnter Salpetersäure (1 : 2) gefüllt. Das Schmelzen des rückständigen Blei-Cadmium-Bromids soll ganz allmählich, mehr der Beendigung der Reaktion zu vor sich gehen. Von hier ab ist noch so lange zu erhitzen, als ein gelber, rasch sublimierbarer, ölig schmelzender Anflug entsteht. Jetzt erst läßt man erkalten, leitet Kohlensäure zur Bromentfernung durch den Apparat und trennt nun die erhaltenen flüchtigen und nichtflüchtigen Produkte weiter.

Anmerkung. Der Sicherheit wegen ist die Jodschwefel-Sulfurierung im geschlossenen Gefäß unter Druck auszuführen (S. 258).

[1] Sehr lohnend ist auch hier die Methode auf S. 246 *β*.

I. Direkte Trennung von Zinn und Wismut.

Hierzu spült man zunächst die das Zinn und das Wismut enthaltenden Vorlageflüssigkeiten in eine geräumige Berliner Schale und dampft sie bis auf ein kleines Volumen ein. Darauf bringt man den Eindampfrückstand quantitativ in einen großen Porzellantiegel (von 65 ccm Inhalt), verdampft zuerst auf dem Wasserbade und später in einem offenen Luftbade (Verjagung der freien Schwefelsäure). Zur gänzlichen Beseitigung der letzteren wird der Tiegel schließlich direkt mit voller Flamme geglüht. Die vollständige Entfernung der Schwefelsäure durch Glühen[1] ist unbedingt notwendig, weil erst hierbei alle Zinnsäure in den unlöslichen Zustand übergeht und umgekehrt alles Wismutoxyd auch vollständig in heißer Salpetersäure löslich wird. Den anhaltend geglühten Rückstand erwärmt man dann längere Zeit und wiederholt mit Salpetersäure auf dem Wasserbade (unter Zerdrücken mit einem knopfförmig verbreiterten dicken Glasstäbchen), um alles Wismutoxyd in Lösung zu bringen. Die in verdünnter Salpetersäure (1 : 3) vollkommen unlösliche Zinnsäure filtriert man am besten auf einem doppelten Filter ab, damit sie nicht trübe durchläuft, und wäscht sie am Ende so lange mit salpetersäurehaltigem Wasser, bis alles Wismut extrahiert ist. Das Wismut wird aus der salpetersauren Lösung mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd gefällt u. s. f. (S. 245), wobei größere Überschüsse an freier Salpetersäure vorher durch Abdampfen entfernt sein müssen, das abfiltrierte Zinndioxyd bei 90° getrocknet und im Porzellantiegel mit voller Flamme (nicht Gebläse) geglüht (Filter für sich veraschen).

Das geglühte Wismutoxyd kann unter Umständen kleine Mengen von Kieselsäure beigemischt enthalten, da es die Porzellantiegel gern angreift, infolge dessen dann die ermittelten Werte zu hoch ausfallen. In einem solchen Falle ist das geglühte Oxyd nochmals in Salpetersäure zu lösen, die Lösung von der Kieselsäure abzufiltrieren und die Wismutfällung event. zu wiederholen. Es erweist sich als vorteilhaft, das Glühen des Gemisches von Zinnsäure und Wismutoxyd nur in guten Berliner Tiegeln mit noch unversehrter Glasur vorzunehmen und ferner die Zinnsäure

[1] Nicht ohne Nutzen erscheint hier eine nachträgliche Durchtränkung des Rückstandes mit einer Ammonkarbonatlösung, Eintrocknung und Glühen

in demselben Tiegel zu wägen, worin das Gemisch von Wismut- und Zinndioxyd geglüht wurde.

II. Die Lösungstrennung von Wismut und Zinn.

Zu diesem Zweck übergießt man die fast salpeterfreie Eindampfung von Zinn und Wismut mit 100 ccm Wasser, fügt einen reichlichen Überschuß von Natriumsulfidlösung hinzu, verdünnt auf 250—300 ccm und erwärmt bedeckt unter häufigem Umrühren mehrere Stunden auf dem Wasserbade bis sich alle Zinnsäure als Sulfostannat gelöst und das sich gut absetzende Wismutsulfid ein homogenes Aussehen angenommen hat. Die Einzelbestimmungen erfolgen sodann nach S. 245 und 268, wo auch die offenbar exaktere umgekehrte Fällungsart beschrieben ist.

Die im Apparat restierende Blei-Cadmiumbromidschmelze hat man im Chlorwasser zu lösen (S. 222) und danach beide Metalle entweder mit Wasserstoffsuperoxyd-Ammoniak (S. 107) oder mit Schwefelsäure und Alkohol (S. 104) zu trennen.

Die Prüfung der nach dem Bromverfahren dargestellten Verbindungen von Bleioxyd resp. Bleisulfat, Cadmiumoxyd, Zinnsäure und Wismutoxyd liefert durchweg sehr zufriedenstellende und gewiß zu Gunsten der großen Genauigkeit der Destillationsmethode sprechende Resultate. Aus dem erhaltenen Bleioxyd oder Bleisulfat kann man vermittelst verdünnter Salpetersäure kein Wismut extrahieren; das in Salpetersäure gelöste Cadmiumoxyd wird als Sulfid in reinster hellgelber Farbe gefällt; ebenso wenig gibt die gewonnene Zinnsäure an Salpetersäure Wismut, resp. ein anderes Metall ab und das Wismutoxyd enthält nur bei Verwendung von chlorhaltigem Brom Spuren von Blei.

Außer den genannten Metallscheidungen im Bromstrome unter Zugrundelegung der Sulfurierung auf trockenem Wege sind noch die Trennungen des Wismuts von Kobalt und Nickel erfolgreich durchgeführt worden (vgl. dieselben Zeitschr. f. anorg. Chem. **9**, 194).

Die zu den „Methoden auf trockenem Wege“ zu zählende Sulfidbromierungsmethode hat insofern noch den Charakter des Neuen, als es sich hierbei um quantitative Trennungen handelt, bei welchen weder ein Lösen des angewandten Gemisches, noch eine darauffolgende Ausfällung stattfindet; es sind also in ihrem

Grundprinzip Analysen ohne Auflösung, Fällung und Filtration, welche in letzter Linie nur Verdampfungen und Glühoperationen erfordern. Freilich ist dieses Ideal vorläufig nur für Einzelfälle praktisch erreichbar, was einerseits in den die Analyse begleitenden Nebenumständen, wie Abfiltrieren von Beimengungen (SiO_2 etc.), begründet liegt, andererseits bis auf weiteres in der Bevorzugung der genauesten und sichersten Bestimmungsform des flüchtigen oder des nichtflüchtigen Metalles, wie derjenigen des Wismuts durch Ausfällung als Hyperoxydhydrat, gegenüber dem bloßen Abdampfungs- und Ausglühverfahren.

Die wissenschaftliche Genauigkeit der Brommethode sichert derselben eine ausgedehnte Anwendung. Die Unvollkommenheiten der Lösungsmethode, Abscheidung des Zinns mit rauchender Salpetersäure, Fällung des Wismuts durch sehr verdünnte Ammonnitratlösung u. s. f. bestehen im wesentlichen darin, daß es nur selten glückt, wismut-, blei- und cadmiumfreie Zinnsäure direkt auszuscheiden; ferner bleibt etwas Wismut bei dem Blei und auch schließlich bei dem Cadmium, so daß beispielsweise die Schwefelwasserstofffällung des letzteren zu Anfang regelmäßig braun gefärbt aussieht.

Nachträge zur Bromstrommethode.

1. Trennung von Wismut und Kupfer.

Angewandt werden reines Kupfersulfat und Wismutoxyd. Ein Gemisch obiger Verbindungen wird in der Glasente mit reinem arsenfreien Schwefel in einem durch Glycerin getrockneten Schwefelwasserstoffstrome zusammengeschmolzen. Hierdurch gehen dieselben in ihre Sulfide über. Gleichzeitig ist der überschüssige Schwefel mit abzudestillieren. Man vermeide zu starkes Erwärmen; Fächeln mit einer Bunsenflamme genügt völlig für den beabsichtigten Zweck. Das so vorbereitete Sulfidgemisch wird nun der Destillation im Kohlensäurebromstrome unterworfen, wobei die Vorlagen verdünnte Salzsäure 1:3 enthalten. Auch hier vermeide man zu starkes Erhitzen und bediene sich nur eines Flachbrenners, nicht einer hohen Flamme, da sonst mit dem Wismut zugleich Spuren von Kupfer übergehen. Tritt der bekannte dunkle Anflug im Glasrohr auf und fehlt jede Spur des gelben leichtflüchtigen Sublimates der Bromwismutverbindung, so war die Destillation des Wismuts beendet. Man läßt dann im

Kohlensäurestrome erkalten. Nach Entfernen des überschüssigen Broms durch Kohlensäure werden die zwei Vorlagen in eine flache geräumige Porzellanschale entleert, die salzsaure Lösung des Wismuts eingedampft, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, diese Flüssigkeit schwach verdünnt und filtriert, um Verunreinigungen und überdestillierten Schwefel zu entfernen. Das Filtrat wird nach und nach in eine Mischung von 30 ccm Wasserstoffsuperoxyd, 30 ccm Ammoniak und 20 ccm Wasser gegeben oder direkt hineinfiltriert. Der Niederschlag Wismuthyperoxydhydrat wird gesammelt, mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen, getrocknet und, nachdem vorher das Filter für sich verascht war, im Porzellantiegel geglüht und als Wismutoxyd bestimmt. Das farblose Filtrat darf nicht die Spur Kupfer aufweisen.

Der Rückstand im Rohre, welcher alles Kupfer enthält, wird in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, das Salz mit Salpetersäure aufgenommen und mit Wasser verdünnt, wobei keinerlei Trübung auftreten darf. Nunmehr erfolgt die Kupferfällung nach einer der früheren Methoden. Da hier die Ausscheidung mit Hydrazin ohne weiteres vorgenommen werden kann, so ist diese im genauesten Falle zu wählen.

Die Resultate der Analysen stellten fest, daß die Trennung des Kupfers und Wismuts im Kohlensäurebromstrome eine vollständige war, vorausgesetzt, daß das Wismut nicht als Metall vorliegt, da sich dasselbe in gröblicher Form durch bloßen Schwefel nicht direkt vollkommen sulfurieren läßt und die geschmolzenen Metallstückchen einer durchgreifenden Bromierung hartnäckig widerstehen. Allein die Sulfurierung von Wismutmetall gelingt leicht durch Jodschwefel, welches Verfahren jedoch wie auf S. 248 u. 258 ausgeführt werden muß.

2. Die direkte Sulfurierung und Trennung von Wismut und Zinn.

Die Bromstromdestillation dient als ein instruktiver Beweis, wie vollständig Metalle und Metallverbindungen sulfuriert und danach als Bromide getrennt werden können.

Bei den früheren Formen der Schwefeljodidsulfurierung kam es bisweilen unter noch nicht sicher aufgeklärten Versuchs-

bedingungen vor, daß sich bei der Absublimation des überschüssigen Jodschwefels auch gleichzeitig etwas Wismut als Trijodid mitverflüchtigte. Zur Vermeidung dieses möglichen Versuchsfehlers ist die Sulfurierung durch Jodschwefel in der Weise abzuändern, daß man sie nicht mehr in offenen Gefäßen vornimmt, sondern direkt im geschlossenen Apparat unter Druck bei Temperaturen von 300—400° arbeitet.

Man verfährt hierbei folgendermaßen: Dünne, abgewogene Scheiben einer Wismutzinnlegierung werden in die Glasente gebracht, in welcher sich ungefähr 4 g eines Gemenges von Jod und Schwefel (1 : 5) befinden. Nach oberflächlichem Mischen durch Schütteln und Bewegen des Gefäßes verschließt man dasselbe an beiden Enden durch Stücke eines dickwandigen Kautschuckschlauchs, welche nach außen mit Quetschhähnen abgeschlossen werden. Eine Kupferdrahtligatur gibt dem Gummi einen festen Halt auf der Glaswand und verhindert ein Abgleiten der Schläuche. Den ganzen Glasapparat bringt man behufs Erhitzung in das Oval-Nickelluftbad auf S. 266 und erhitzt darin allmählich bis auf 400°. Die Masse beginnt hierbei zu einer dünnen Flüssigkeit zusammenzuschmelzen, und sehr bald geht eine vollständige Sulfurierung vor sich, indem das Jod als Überträger wirkt. Es ist ratsam, dann und wann durch Heben und Senken des Bades ein Hin- und Herfließen des Gemisches zu veranlassen, um dadurch ein recht gleichmäßig sulfuriertes Material zu erzielen. Die Prozedur dauert annähernd zwei Stunden, und es bleibt nach dem Erkalten eine schwarzgrüne, feste Masse zurück. Durch den im Rohre waltenden Druck blähen sich zwar selbst hinreichend dicke Gummischläuche etwas auf, widerstehen aber gut dem Zerplatzen. Nach Öffnen und Befreien des Rohres von den Gummischläuchen, wobei ein schwacher Geruch nach schwefliger Säure auftrit, fügt man dasselbe nunmehr als Destilliergefäß in den Bromierungsapparat und destilliert über.

Man wird sich durch den Versuch überzeugen, daß die so hergestellten Sulfide ohne den geringsten Rückstand im Rohre flüchtig sind.

Die jetzt folgende Trennung des Wismuts von Zinn wird in folgender Weise bewerkstelligt.

Die in den Vorlagen enthaltene, durch einen langsamen Kohlensäurestrom möglichst entbromte Flüssigkeit, bringt man quantitativ in eine große Berliner Schale und dampft vorsichtig

auf dem Wasserbade bis zu einem geringen Volumen ab. Hierauf oxydiert man den als ölige Flüssigkeit vorhandenen Bromschwefel durch Zusatz von überschüssigem Brom, bis er sich vollkommen gelöst hat.

Diese Oxydation selbst nimmt geraume Zeit in Anspruch. Man hat namentlich darauf zu achten, daß das Brom nicht der zu hoch erwärmten Flüssigkeit zugegeben werde, da sonst leicht ein Überschäumen der Flüssigkeit auftreten kann. Es empfiehlt sich auch, die Schalen stets bedeckt zu halten. Ist die Oxydation vollkommen beendet, so entfernt man zweckmäßig durch Einleiten von Kohlensäure sämtliches Brom und bringt die nunmehr klare, farblose Lösung in ein geräumiges Becherglas. Die freie Schwefel- und Salzsäure enthaltende Flüssigkeit wird mit einer konz. Ammonium- oder Natriumkarbonatlösung neutralisiert und alsdann mit wenigstens 15 g reiner Oxalsäure versetzt. Man erhitzt das Ganze nun annähernd zum Sieden und leitet eine halbe Stunde einen schwachen Schwefelwasserstoffstrom hindurch. Es scheidet sich ein dunkelbrauner, gut absitzender Niederschlag von Schwefelwismut aus, während das Zinn hierbei gelöst bleibt. Nach Abfiltrieren und längerem Auswaschen mit warmem Schwefelwasserstoffwasser löst man den Niederschlag in erwärmter, verdünnter Salpetersäure auf, filtriert, sättigt ein zweites Mal mit Natriumkarbonatlösung ab, gibt abermals überschüssige Oxalsäure hinzu und fällt, um ganz sicher jede Spur von mitgerissenem Zinn zu entfernen, nochmals mit Schwefelwasserstoff. Dieses reine Schwefelwismut ist nunmehr analog in verdünnter Salpetersäure zu lösen unter nachträglicher Lösung des abgeschiedenen Schwefels durch Brom u. s. f. Behufs endgültiger Wägung des Wismuts wird man dieses Filtrat entweder direkt im gewogenen Porzellantiegel eintrocknen etc. oder sich hierzu der zuverlässigen Wasserstoffsuperoxydfällung bedienen.

Die mit den Waschwassern vereinigte Zinnlösung wird in einer Berliner Schale auf dem Wasserbad eingedampft und zur Zerstörung der Oxalsäure mit überschüssiger konz. Schwefelsäure versetzt, wobei eine lebhafte Kohlenoxyd- und Kohlensäureentwicklung, die bis zur Zerstörung sämtlicher organischer Substanz anhält, stattfindet. Nun nimmt man das zurückbleibende schwefelsaure Salzgemenge mit Wasser auf und versetzt mit überschüssigem Ammoniak und Ammonsulfid bis zur völligen Klärung der auf dem Wasserbade erhitzten Flüssigkeit.

Hieraus isoliert man das Zinn als Disulfid und wiegt es am Ende als SnO_2[268].

3. Trennung des Quecksilbers von Kupfer und von Cadmium.

Die Leichtigkeit des Gelingens dieser Trennung ist durch den niedrigen Siedepunkt des Quecksilberbromids gegenüber den weit höher liegenden Destillationsgraden des Kupfer- und Cadmiumbromids gewährleistet.

a) Trennung des Quecksilbers von Kupfer.

Je 0·4—0·5 g Quecksilberchlorid und Kupfersulfat werden unter Zusatz von 2—3 ccm verdünnter Salzsäure in ca. 100 ccm Wasser gelöst und unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff gefällt. Nach dem Absetzen wird der Niederschlag durch Glaswolle filtriert,[1] mit schwefelwasserstoffhaltigem und danach mit warmem Wasser ausgewaschen und im Luftbade bei einer 95° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet. So vorbereitet kommt das Sulfidgemisch mitsamt der Glaswolle in das Bromstrom-Destillierrohr, ist darin gleichmäßig zu verteilen und endlich im Bromstrome selbst zu zersetzen.

Sobald hierbei die Temperatur 100° überstiegen hat, sieht man das Schwefelbromür in Form von gelben bis braunen Tropfen übergehen. Bei weiterem Erhitzen entwickeln sich weiße Dämpfe, welche sich als silberglänzende Blättchen an die kälteren Teile der Glasröhre setzen. Diese Blättchen von Quecksilberbromid schmelzen beim Erhitzen, um schließlich überzusublimieren (Quecksilberbromür sublimiert ohne vorheriges Flüssigwerden). Das Erhitzen wird fortgesetzt, bis keine weißen Dämpfe mehr auftreten, was nach ca. zwei Stunden bei einer bis auf 300° gesteigerten Temperatur der Fall ist. Zur Bestimmung des Quecksilbers in den mit verdünnter Salpetersäure beschickten Vorlagen dampft man die in eine geräumige Henkelschale übergeführte Flüssigkeit zur Trockne. Es restiert ein schön weißes Kristallmehl, welches mit konz. Salzsäure unter Erwärmen aufgenommen wird. Nach dem Verdünnen mit 100—150 ccm Wasser und etwa not-

[1] Solche Glaswollefilter (△) lassen sich bei einiger Übung und Erfahrung leicht filtrierdicht herstellen.

wendigem Filtrieren kann das Quecksilber als Sulfid gefällt werden.

Das Kupferbromid, das in dem Destillationsgefäß verblieben, wird in warmem Wasser gelöst und diese Lösung zur Trockne verdampft. Den Rückstand nimmt man mit 5 ccm konz. Schwefelsäure auf und verdünnt vorsichtig mit 150 ccm Wasser. Aus dieser so hergestellten Flüssigkeit wird das Kupfer auf elektrolytischem Wege gefällt. Zu diesem Zwecke bringt man die Lösung in eine als negative Elektrode dienende Platinschale, welche vorher ausgeglüht, im Exsikkator erkaltet und auf konstantes Gewicht gebracht war.

Nunmehr verbindet man die beiden Elektroden mit den Polen einer aus zwei MEIDINGERschen Elementen gebildeten Batterie, welche in der Minute 0·2 ccm Knallgas liefert. Bei der Einwirkung des Stromes überzieht sich allmählich der von der Flüssigkeit bedeckte Teil der Schale mit einem sehr fest anhaftenden, lebhaftroten Niederschlage von metallischem Kupfer. Nach etwa 10 Stunden ist die Fällung eine vollständige (Kapillarprobe mit Ferrocyankalium). Da bei solcher Zeitdauer ein Verdampfen von etwas Flüssigkeit nicht zu vermeiden ist, gieße man von Zeit zu Zeit wenig Wasser zu, um eine Oxydation des bloßgelegten Metalles zu verhindern.

Jetzt führt man vermittelst eines Mikrohebers die in der Schale befindliche Flüssigkeit in ein Becherglas über, spült mit Wasser nach und wäscht zuletzt mit reinem absoluten Alkohol aus. Während dieser Operationen ist der Strom nicht zu unterbrechen, um jede Oxydationswirkung der sauren Flüssigkeit auszuschließen. Am Ende wird die Schale im Luftbade etwa fünf Minuten lang bei 50° getrocknet und nach dem Erkalten (im evakuierten Exsikkator) gewogen. Noch sicherer als das Luftbadtrocknen ist ein direktes momentanes (ca. fünf Sekunden dauerndes) Erhitzen der Schale mit einer kleinen fächelnden Flamme. — Bei der Elektrolyse des Kupfers in schwefelsaurer Lösung vollzieht sich gleichzeitig ein sekundärer Prozeß, indem die an der positiven Elektrode ausgeschiedene Säuregruppe SO_4 sich unter Entwicklung von Sauerstoff mit Wasser zu Schwefelsäure umsetzt. Es ist daher sehr erklärlich, daß bei Unterbrechung des Stromes leicht wieder Kupfer in Lösung geht (erhöhte Löslichkeit des Kupfers im Kontakt mit anderen Metallen). — Zur Messung der Stromstärke bediente man sich vorteilhaft des WALTER-

NEUMANNschen Knallgasvoltameters (CLASSENS Elektrolyse, Figur 42).

Da bei der Überführung des Hg—Cu-Sulfidgemenges in den Bromierungsapparat äußerst leicht kleine Materialverluste entstehen, ist es besser, die Glasente selbst als Glaswolletrichter zu verwenden, dergestalt, daß Einfüllschenkel und Verbrennungsrohr eine lange gerade Röhre bilden, während das Schliffstück die ursprüngliche Form beibehält. Man kann alsdann nach dem Sammeln, Auswaschen (zum Schluß mit Äther) und Trocknen des H_2S-Niederschlages das Filtrierrohr in ein mit Seitenlöchern versehenes Ovalnickelluftbad schieben, die Vorlagenverbindung wie sonst belassen und unmittelbar im Bromstrome überdestillieren, eine Einrichtung, die ohne Aufwand von besonderer Geschicklichkeit zu genauen Resultaten führt. Weiterhin ist es völlig ausreichend, die Vorlagen nur mit verdünnter Salzsäure zu füllen, wodurch man sich das spätere Eintrocknen der salpetersauren Quecksilberlösung spart und nach dem Verjagen des freien Broms die heiße Lösung sofort mit H_2S fällen darf.

b) Trennung des Quecksilbers von Cadmium.

Zur Trennung dieser Metalle nimmt man Quecksilberchlorid und Cadmiumsulfat ($3CdSO_4 + 8H_2O$). Dieses Salzgemisch wird in ca. 100 ccm Wasser unter Hinzufügen von 2 ccm verdünnter Salzsäure gelöst, in die Flüssigkeit unter Erwärmen Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Fällung der Metalle als Sulfide eingeleitet, der Niederschlag in das Destillationsgefäß gebracht, ausgewaschen, alsdann bei 90° getrocknet und durch Brom zersetzt. Die Vorlagen enthalten verdünnte Salzsäure. Der Destillationsprozeß und die Verarbeitung des Quecksilberdestillates sind die gleichen wie bei a).

Das in dem Destillationsgefäße restierende Cadmiumbromid ist in heißem Wasser unter Zusatz von 3 ccm verdünnter Schwefelsäure zu lösen und auf dem Wasserbade zur Trockne zu verdampfen. Den Rückstand löst man heiß in überschüssiger Ammonoxalatlösung, um das sich bildende lösliche Doppelsalz zu elektrolysieren. Hierzu spült man die Lösung in die ausgeglühte und auf konstantes Gewicht gebrachte Platinschale über, verbindet wiederum mit zwei MEIDINGERschen Elementen und läßt den elektrischen Strom 5—6 Stunden einwirken, bis eine der Flüssig-

keit entnommene Probe mit Schwefelwasserstoff keine Cadmiumreaktion mehr gibt. Wie bei der Elektrolyse des Kupfers, so wird auch hier nach Beendigung der Cadmiumausscheidung die Platinschale unter Nachspülung mit Wasser und zum Schluß mit Alkohol entleert, ohne den Strom dabei zu unterbrechen. Alsdann ist bei 60° kurze Zeit zu trocknen, im evakuierten Exsikkator erkalten zu lassen und bald zu wägen. Das so erhaltene Cadmium hat ein zinnweißes, glänzendes Aussehen. Die Fällung des Metalles glückt auch direkt aus der schwefelsauren Lösung; man bedarf jedoch hierzu eines stärkeren Stromes, den zwei Bunsenelemente in Verbindung mit einer Elektrothermosäule zu liefern vermögen. Derselbe ergibt in der Minute 8 ccm Knallgas. Die Fällung nimmt hier beinahe 10 Stunden in Anspruch.

Metalltrennungen im Salzsäurestrome.[1]

A. Auf trockenem Wege.

Dieselben beruhen auf der größeren Flüchtigkeit des Arsenchlorürs, Zinnchlorids und Wismutchlorids gegenüber den anderen, unter den gegebenen Versuchsbedingungen in einem Salzsäurestrome nicht flüchtigen Metallchloriden.

I. Arsentrennungen.

1. Arsen und Blei [LXXXVIII].*

Zur quantitativen Trennung der obigen Metalle wird ein Gemisch von Bleinitrat und arseniger Säure in die S. 189 näher beschriebene Destillationsröhre aus Kaliglas gegeben, mit möglichst wenig Salpetersäure und Wasser darin gelöst und nun die überschüssige Säure vorsichtig verjagt durch Überleiten von trockner Luft bei einer Temperatur von 120°, wozu man sich eines Paraffinbades (am besten in einer tiefen Porzellanschale) bedient. Die zurückbleibende Salzmasse unterwirft man jetzt der Einwirkung eines trocknen Salzsäurestromes unter Benutzung des in Figur 42 S. 266 abgebildeten Apparates. Die sämtlichen Vor-

[1] Literatur: Zeitschr. f. anal. Chem. Fresenius **33**, 598; Ber. d. D. chem. Ges. **27**, 3335; Zeitschr. f. anorg. Chem **9**, 274 und **12**, 398.

lagen enthalten 10proz. Salpetersäure. Man kann anfänglich das vorliegende Gemisch von Arsensäure und Bleinitrat annähernd 1 Stunde im Wasserbade und sodann zwei weitere Stunden im Paraffinbade bei einer Temperatur von 150—160° erhitzen. Rationeller ist es aber, gleich von Beginn an flüssiges Paraffin zu nehmen und die Temperatur allmählich bis auf 200° zu steigern, eine Abänderung, welche in der Hälfte der angegebenen Zeit zum Ziele führt. Dabei geht alles Arsen als Chlorarsen über. Nach Beendigung und Unterbrechung der Destillation werden die Vorlageflüssigkeiten in einer geräumigen Porzellanschale gesammelt, unter zeitweiser Zugabe von konz. Salpetersäure auf dem Wasserbade völlig eingedampft, der Rückstand von Arsensäure mit etwas Wasser aufgenommen, von mechanischen Verunreinigungen abfiltriert und das Filter mit heißem Wasser ausgewaschen. In dem Filtrat fällt man das Arsen mit der berechneten Menge von Magnesiumchlorid (wenigstens 2 ccm einer 25proz. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$-Lösung auf 0·3 g angewandtes As_2O_3) und behandelt den erhaltenen Niederschlag wie bekannt (S. 78).

Das im Destillationsapparat zurückgebliebene Chlorblei spült man mit heißem Wasser in ein Becherglas, fügt etwas konz. Salzsäure hinzu und löst bei Kochhitze, aus welcher Flüssigkeit das Blei entweder mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd (S. 103), oder mit verdünnter Schwefelsäure etc. (S. 104) gefällt werden kann. Auch ist eine direkte Wägung des Bleis als Bleichlorid in dem Destillationsrohr selbst möglich, wenn man vorher die noch darin vorhandenen Salzsäuredämpfe unter schwacher Erwärmung durch einen trocknen Luftstrom verdrängt.

Anm. 1. Will man sich des normalen Verlaufes der Trennung vergewissern, so ist das Filtrat von der Bleifällung auf Arsenvorhandensein zu prüfen. Desgleichen hat man eine Verunreinigung des Arsens mit Blei in dem Filtrate der arsensauren Ammonmagnesia aufzusuchen, obwohl sie bei den zur Trennung verwandten relativ niedrigen Temperaturen als kaum denkbar erscheint.

Anm. 2. Bei Benutzung des im nachstehenden beschriebenen Luftbades, sowie Steigerung der Temperatur auf 250° läßt sich die Trennung des Arsens von Blei in kürzester Zeit bewirken.

2. Arsen und Kupfer [LXXXIX].*

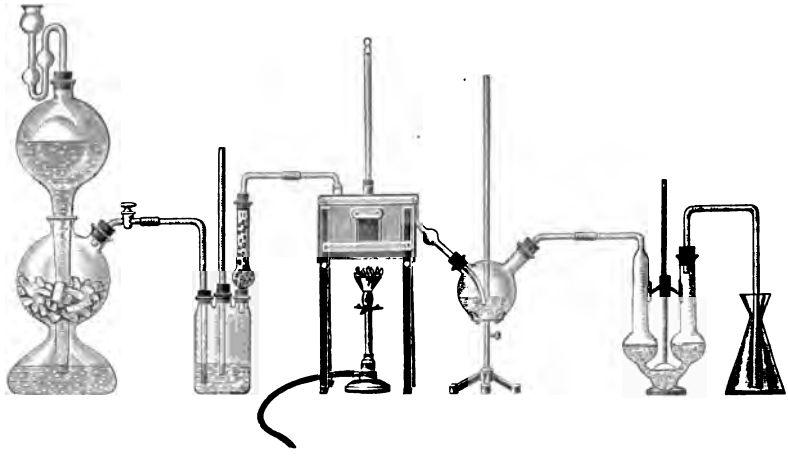
In analoger Weise wie Arsen und Blei werden Kupfer und Arsen getrennt. Als Ausgangsmaterial benutzt man reines metal-

lisches Kupfer und arsenige Säure. Die Vorbehandlung ist dieselbe wie bei Blei und Arsen, allein die Temperatur für die Abdestillation des Arsens eine höhere, nämlich 290—310°. Da hierzu das flüssige Paraffin seines lästigen Rauches und der Entzündungsgefahr halber nicht wohl in Frage kommen kann, wurden die ersten Versuche in einem Phosphorsäurebade ausgeführt (vgl. a. a. O.), welches sich bequem auf 250—320° ohne Dampfbildung und sicher erhitzen läßt. Dieselben glückten vollkommen in einer Zeitdauer von zwei vollen Stunden bei einer Temperatur von ca. 300°. Nach beendetem Versuch sind die Vorlageflüssigkeiten genau so weiter zu behandeln, wie oben bei der Trennung von Arsen und Blei. Das gebildete, nicht flüchtige Chlorkupfer wird mit Wasser und ein paar Tropfen Salpetersäure aus dem Destillationsgefäß in eine Berliner Porzellanschale gebracht, darin dreimal mit reiner konz. Salpetersäure zur Trockne verdampft, dann mit wenig Wasser und Säure wieder aufgenommen, in einen gewogenen Porzellantiegel gegeben, eingetrocknet, längere Zeit bedeckt im Nickelluftbade erhitzt und nach Verflüchtigung der meisten Salpetersäure mit der freien Gasflamme erst äußerst gelinde, zum Schluß kräftig geglüht (S. 37). Noch besser dürfte hier die S. 33 beschriebene Fällung des Kupfers mit Natron + Hydrazinsulfat angebracht sein.

Bei der Verwendung von sirupdicker Phosphorsäure stellte es sich heraus, daß diese Flüssigkeit Temperaturen bis zu 300° ohne auffällige Zersetzung verträgt; allein sie besaß die große Unannehmlichkeit, daß sie von 250° ab das Glas stark angriff. Um den mancherlei Übelständen flüssiger Heizbäder zu entgehen, konstruierte ich deshalb zur Aufnahme des gläsernen Destilliergefäßes ein besonderes Luftbad (Figur 42).[1] Dasselbe besteht aus starkem Nickelblech, hat die Form einer tiefen Mulde (Höhe = 11·2 cm, Länge = 14·8 cm und Breite = 4·5 cm) und ist zur Beobachtung der sich im Apparate vollziehenden Reaktion mit zwei einander gegenüber liegenden Glimmerfensterchen versehen. Rechtsseitig befindet sich ein Einschnitt für das Schliffende des Destillators. In dem abnehmbaren Deckel sind die Öffnungen für das Zuleitungsrohr des Destillationsgefäßes und für das Thermometer angebracht. Ein im Innern des Kastens parallel durchgeführter Nickeldraht trägt eine Drahtnetzdecke als Stütze des

[1] Von der Firma Desaga nach meinen Angaben hergestellt.

Glasapparates. Es lassen sich in diesem Luftbade mit einem einzelnen Flachbrenner bequem Temperaturen von 100—360°



Figur 42.

erreichen. Für noch höhere Grade bis 450° genügen zwei einfache Gasflammen.

3. Arsen und Eisen.

Das Versuchsmaterial besteht aus arseniger Säure und reinstem Eisendraht (Klavierdraht). Die abgewogenen Mengen werden in dem Destillationsgefäß mit nicht zu stark verdünnter Salpetersäure aufgelöst, worauf die Vertreibung aller Flüssigkeit im Luftstrome bei 120—130° erfolgt. Für letztere vorbereitende Operation kann überdies das Phosphorsäurebad beibehalten werden. Die Destillation im Salzsäurestrome nimmt man wieder am besten in dem eben beschriebenen Luftbade vor. Sie vollzieht sich speziell bei der Trennung des Arsens von Eisen bei 110—120°, wozu man durchschnittlich $1^1/_4$—$1^1/_2$ Stunden braucht. Schon unter 100° treten stromweise übergehende Dämpfe von Chlorarsen auf. In der ersten halben Stunde ist ersichtlich alles Arsen überdestilliert; zur Sicherheit wird indes die oben angegebene Zeit eingehalten. Nach Beendigung der Destillation bleibt das Eisen in schönen braungrünen, metallisch glänzenden Schuppen von Chlorid zurück. Dieselben lösen sich in kleinen Mengen kalten Wassers völlig klar auf. Die Eisenlösung wird vor ihrer

Fällung mit Ammoniak erst unter Zusatz von etwas Salpetersäure gekocht, da sie stets nicht unerhebliche Mengen von Eisenchlorür enthält (vgl. weiter unten bei 2).

Außer den im vorausgehenden besprochenen Metallscheidungen habe ich noch die des Arsens von Silber, Cadmium, Kobalt, Nickel, Mangan, Zink, Chrom und Aluminium ausführen lassen, und zwar durchgehends mit sehr genauen Resultaten. Bei den zunächst genannten Metallen erfolgt die glatte Verflüchtigung des Arsens in zwei bis höchstens drei Stunden zwischen 200—325° liegenden Temperaturen, bei den an letzter Stelle aber aufgeführten Aluminium und Chrom absolut vollständig erst gegen 400°, zur Feststellung welcher Hitzegrade ein mit Stickstoff gefülltes Thermometer benutzt wird.

Anmerkung. Will man sich zur Vertreibung des bei der Lösung der Substanz restierenden Säureüberschusses eines flüssigen Bades bedienen, so ist in erster Linie die konz. Phosphorsäure zu empfehlen, welche man durch zeitweisen Zusatz von etwas Salpeter oder rauchender Salpetersäure immer schön hell und durchsichtig erhalten kann. Nächstdem käme das in den Apotheken stets erhältliche flüssige Paraffin, während alle in der Kälte wieder erstarrende Verbindungen mehr oder weniger unbrauchbar sind.

II. Zinntrennungen.

1. Zinn und Blei [XC].*

Zur Verwendung gelangt Zinnfolie und Bleinitrat. Das Gemenge derselben wird mit schwachem Königswasser (10 Volumen HNO_3:2 Volumen HCl) in dem Destillationsgefäß vollständig oxydiert und die überschüssige Säure im trocknen Luftstrome bei 120° verjagt. Hierbei muß aber die Kugelvorlage mit dem Destillator verbunden sein.[1] Die restierende trockne weiße Substanz gelangt nun zur Destillation im Salzsäurestrome bei 200°. Die von der Salzsäure ausgeübte Reaktion macht sich schon bei 50° bemerkbar und es erscheint nach etwa $^1/_2$ Stunde die Abdestillation des gebildeten Zinnchlorids als beendet, so daß man sich also für die Trennungen von Zinn und Blei durchschnittlich mit einer fünfviertelstündigen Erhitzung wird begnügen können.

[1] Bei der Verflüchtigung der überschüssigen Lösungssäuren im Luft- oder CO_2-Strome muß die zweifach tubulierte Absorptionskugel, mit nur wenig Wasser beschickt, vorgelegt werden zur Festhaltung von etwa mit übergegangenem Zinn. Nach Zusatz von mehr Wasser wird sie später zur Aufnahme des Gesamtzinns von neuem benutzt.

Da eine Konzentration des erhaltenen Destillates, der großen Flüchtigkeit des Zinnchlorids wegen, nicht angeht, bestimmt man das Zinn darin auf die folgende Art: die nicht in unnötigem Überschuß anzuwendenden Vorlageflüssigkeiten werden sorgfältig in ein großes Becherglas gespült und mit überschüssigem Ammoniak versetzt, wobei sich das Zinn teilweise als Hydroxyd ausscheidet. Dieser flockige Niederschlag löst sich sofort auf durch ein weiteres Hinzufügen von reinem Ammonsulfid, aus welcher Lösung man jetzt das Zinn durch Ansäuern mit konz. Salzsäure als bräunlich gefärbtes Schwefelzinn herausfällt. Die erhaltene Fällung läßt man bedeckt noch einige Zeit auf dem Wasserbade stehen, bis sich der Niederschlag ordentlich abgesetzt hat, worauf man unter fortwährendem Heißhalten der Flüssigkeit abfiltriert und schließlich mit warmem, ammonnitrathaltigem (10prozentigem) Schwefelwasserstoffwasser auswäscht.

Den Niederschlag trocknet man recht vollständig bei 90°, löst ihn sauber vom Filter, verascht dieses für sich in einem gewogenen Porzellantiegel mit Deckeldurchbohrung (S. 58), fügt die beiseite gestellte Hauptmenge hinzu, zerkleinert alle groben Stückchen mit einem Glasstäbchen und röstet endlich das Ganze längere Zeit unter Luftzutritt, bis keine schwefelige Säure mehr entweicht. Nun erst darf die Hitze etwas gesteigert werden. Zum Schluß endlich glüht man mäßig stark im Sauerstoffstrome bis zu einem konstanten Gewicht.[1] Das von uns erhaltene Präparat besaß eine graue Farbe und war vollkommen unlöslich in Salpetersäure.

Die Bestimmung des nichtflüchtigen Bleis erfolgt genau nach 1.

2. Zinn und Kupfer [XCI].*

Die angewandte Substanz besteht aus einem Gemenge von Zinnfolie und reinem metallischen Kupfer. Die zur Lösung derselben genommene Flüssigkeit ist Königswasser (5 Vol. Salpetersäure + 1 Vol. Salzsäure). Die Verjagung der überschüssigen Säure etc. geschieht wie sonst. Die so entstandene trockene Salzmasse wird im Nickelluftbade bei einer Temperatur von 250 bis 300° zwei volle Stunden der Wirkung von Salzsäuredampf

[1] Bei zu hoher Glühhitze verflüchtigt sich etwas Zinnoxyd.

ausgesetzt (vgl. Trennung 2. Arsen und Kupfer). Beim Übergehen der Zinnchloriddämpfe kann man im Beginn der Operation das Sublimieren von Kristallen beobachten. Die Vorlageflüssigkeiten werden, wie es bei der vorhergehenden Trennung angegeben wurde, verarbeitet.

Das im Destillationsrohr zurückgebliebene Kupferchlorid löst sich glatt in warmem Wasser. Es wird durch wiederholtes Eindampfen mit konz. Salpetersäure in Nitrat übergeführt und am Ende als Kupferoxyd gewogen, oder mit hydrazinhaltigem Natron gefällt (vgl. bei I. 2.).

Es möge an dieser Stelle hervorgehoben sein, daß das in dem Destillator gebildete Kupferchlorid mitunter kleine Mengen von Kupferchlorür enthält, wahrscheinlich entstanden durch Chlorabspaltung bei anhaltend hoher Temperatur im Salzsäurestrome ($CuCl_2 = CuCl + Cl$). Es bleibt dasselbe beim Übergießen des Reaktionsproduktes mit bloßem Wasser als grauweißes bis rötliches Pulver zurück; doch löst es sich leicht in verdünnter Salpetersäure mit hellblauer Farbe auf. Es läßt sich damit auch die Gasentwicklung erklären, die man bei letzterer Behandlungsweise der Verbindung stets beobachtet, und zwar auf Grund der folgenden Gleichung:

$$CuCl + 2HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + HCl + H,$$

wonach also eine Entwicklung von Wasserstoff stattfindet.

Anmerkung. Genau in derselben Weise läßt sich auch die Bronze analysieren, nur muß dieselbe hierzu eisenfrei sein, da sich letzteres Metall bei 300° teils verflüchtigt und teils bei dem Kupfer verbleibt. Eine Reihe von Versuchen, welche ich gegenwärtig anstellen lasse, sollen die hier einzuhaltenden Versuchsbedingungen noch feststellen.

3. Zinn und Eisen [XCII].

Die angewandte Substanz von Zinnfolie und Klavierdraht wird mit schwachem Königswasser (5:1 HCl) im Destillator gelöst, alle Flüssigkeit bei 120° im Luftstrome unter Vorlegung von Wasser vertrieben und der Rückstand im Salzsäurestrome bei 120° während mindestens einer Stunde erhitzt. Schon bei 70° treten die erwähnten Chlorzinnkristalle auf etc. Das Eisen hinterbleibt in Form von kristallisiertem Chlorid (chlorürhaltig). Es löst sich völlig klar in kaltem Wasser.

Die Bestimmung des Eisens wie des Zinns geschieht in der bereits beschriebenen Weise.

Anm. 1. Es möge am Schluß noch darauf aufmerksam gemacht sein, daß sich Arsen und Zinn auch zusammen von den genannten Metallen im trocknen Salzsäurestrome trennen lassen, um alsdann nach S. 280 voneinander isoliert zu werden.

Anm. 2. Die sämtlichen bislang mit Arsen oder Zinn bewerkstelligten Trennungen von Schwermetallen haben sich nicht nur als vollkommen genau, sondern auch als verhältnismäßig einfach in ihrer Ausführung erwiesen und bewährt. Die Leichtigkeit und Richtigkeit derartiger Analysen sind im Laufe der letzten Jahre wiederholt praktisch bestätigt worden.

Die Trennungen in einem trocknen Salzsäuregasstrome sind von meinen Schülern erfolgreich fortgesetzt worden. Im besonderen ausgearbeitet wurden auch die Trennungen des Arsens von Ba, Sr und Ca, denen sich noch eine Analyse von Nickelspeise als technisches Erzeugnis anschloß. Spezielles über diese, sowie weitere Zinntrennungen soll an anderer Stelle mitgeteilt werden.

III. Wismuttrennungen [XCIII—XCVII].

Bei der Ausführung einer größeren Anzahl Trennungen des Arsens von den Metallen der Kupfer- und der Eisengruppe auf dem Wege der trocknen Destillation wurde von mir die Beobachtung gemacht, daß sich auch das Wismut unter den betreffenden Versuchsbedingungen aus Metallsalzgemischen in einem trocknen Salzsäurestrome äußerst leicht und vollständig schon bei relativ niederen Temperaturen verflüchtigen läßt und somit ein dem Zinn ganz ähnliches Verhalten zeigt. Diese durch den Versuch festgestellte Tatsache ermöglicht es nunmehr, das Wismut von einer Reihe viel schwerer flüchtiger Metallchloride quantitativ zu trennen, und habe ich bereits die folgenden Analysen ausführen lassen.

1. Vorversuche.

Man bringt eine abgewogene Menge von Wismutoxyd (0·5 g) in das Destillationsgefäß, stellt hierauf die sämtlichen Anschlüsse des Apparates her und beginnt nun mit der Erhitzung im Salzsäurestrome. Die Vorlagen enthalten verdünnte Salzsäure.

Schon bei etwa 180° beginnt das Wismutchlorid in dichten weißen Nebeln überzugehen. Wird die Temperatur bis auf 220° gesteigert, so entleert sich sehr bald das Destillationsrohr. Das Wismutchlorid wird im wesentlichen nur von der ersten Hauptvorlage zurückgehalten und noch zwei weitere Péligot-U-Röhren

erweisen sich als unbedingt notwendig. Die salzsaure Wismutlösung dampft man bei gelinder Temperatur auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volumen ein. Befürchtet man hierbei irgendwelchen Verflüchtigungsverlust an Metall, so kann solcher durch einen Zusatz von 0·5—1 g Kalium- oder Natriumchlorid verhindert werden. — Die Fällung des Wismuts zur Wägung erfolgt am allerbesten durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd. —

2. Trennung von Wismut und Blei.

Man wählt hierzu zweckmäßig ein Gemisch von Wismutoxyd und Bleinitrat.

Dieses gibt man in den Schliffapparat und löst es in etwa 2—3 ccm konz. Salpetersäure und 10 ccm Wasser klar auf. Zum Eintrocknen der Lösung wird jetzt das Rohr in ein Phosphorsäurebad gestellt und im Luftstrome (Gasometer mit Waschflasche) zuerst bei gelinder Temperatur, später bei 120° alle Flüssigkeit vertrieben, wozu im Mittel $^3/_4$—$^5/_4$ Stunden gehören.

Nunmehr ersetzt man das Gasometer durch einen frisch gefüllten Kippschen Salzsäuregasentwickler (aus harten Salmiakstücken und konz. Schwefelsäure 4 : 1 H_2O). Die Vorlagen enthalten wiederum verdünnte Salzsäure.

Schon von 125° ab beginnt Wismutchlorid überzugehen und bei höchstens 220° verflüchtigt sich alles vorhandene Wismut. — Die Beendigung der Operation, welche ungefähr zwei Stunden in Anspruch nimmt, ist leicht daran zu erkennen, daß sich an den kalten Stellen des Destillierrohrs kein Sublimat mehr ansetzt. Die Bestimmung des Wismuts erfolgt wie bei 1.

Das im Rohr zurückgebliebene Chlorblei bringt man durch eine wiederholte Behandlung mit heißem Wasser unter Zufügung von etwas Salzsäure in Lösung (Einsenkung in ein Wasserbad) und fällt später wie bereits bekannt als Bleisulfat oder Bleiperoxydhydrat.

Diese Trennung von Wismut und Blei ist wie diejenige im Bromstrome eine absolut genaue.

3. Trennung von Wismut und Kupfer.

Wie bei der vorigen Trennung werden die abgewogenen Mengen der beiden Substanzen in angegebener Weise gelöst und darauf durch Erhitzen im Luftstrome (Phosphorsäurebad) ein-

getrocknet. Nur ist bei der Anwendung von metallischem Kupfer besonders darauf zu achten, daß auch die geringsten Spuren desselben gelöst sind, bevor man zur Destillation im Salzsäurestrome schreitet.

Die anzuwendende Maximaltemperatur beträgt wiederum 220° und die Dauer der Trennung je nach Substanzmenge (0·4—0·6 g) $1^1/_2$—2 Stunden. Das getrennte Wismut und Kupfer ist wie bekannt zu bestimmen. Auch diese Methode liefert ganz genaue Werte.

4. Trennung von Wismut und Kobalt.

Bei diesen Versuchen kann man als Ausgangsmaterial Wismutoxyd und Kobaltammonsulfat benutzen.

Die genau abgewogenen Mengen (je 0·25—0·3 g) der beiden Substanzen werden wiederum mit Salpetersäure und Wasser in der Ente gelöst, im Phosphorsäurebade getrocknet und der Destillation im Salzsäurestrome unterworfen. Es gelingt auch hier, das Wismut als Wismutchlorid vollständig nach zweistündigem Erhitzen bei einer Temperatur von 220° überzutreiben. Analog den früheren Bestimmungen fällt man später das Wismut mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak u. s. f.

Während sich den genauen Bestimmungen der bei den anderen Wismuttrennungen angewandten Metalle wohl kaum Hindernisse in den Weg stellen, ist eine gute Kobaltbestimmung stets schwieriger. Vor allem ist es ratsam, sich von der Reinheit der bei der Fällung des Kobalts zur Anwendung kommenden Natronlauge zu überzeugen, denn ein bei der Bestimmung leicht zu hoch gefundenes Resultat stammt in erster Linie aus Verunreinigungen derselben an Tonerde, Kieselsäure, Eisen und Nickeloxyd.

Am sichersten bleibt es immer, sich jedesmal die zu einer Analyse nötige Natronlauge erst unmittelbar vor ihrem Gebrauch herzustellen, da sie schon bei kurzem Stehen in Glasflaschen Tonerde und Kieselsäure aufnimmt.

Behufs nunmehriger Bestimmung des Kobalts verfährt man wie folgt: Der in dem Destillationsgefäß vorhandene Rückstand wird in heißem Wasser nebst einigen Tropfen verdünnter Salzsäure aufgenommen und in einer Porzellanschale bis fast zur Trockne eingedampft. Ist dies geschehen, so löst man den Rückstand in 80—100 ccm Wasser unter Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure und andererseits in einer Porzellanschale 10 g

chemisch reines (siehe oben) Natron mit 30 ccm Wasser und läßt hierzu die mittlerweile abgekühlte, das Kobalt enthaltende Lösung fließen, bezw. aus einem Tropftrichter hinzutröpfeln. Der erhaltene Niederschlag von Kobalthydroxyd wird mit heißem Wasser auf wenigstens 200 ccm verdünnt und eine Stunde auf dem Wasserbade stehen gelassen. Dann filtriert man den vollständig abgesetzten Niederschlag und wäscht ihn mit kochend heißem Wasser aus. Nur ein längeres, tüchtiges Auswaschen ist imstande, alles Natron aus der Fällung wieder zu entfernen. Das so erhaltene Kobalt ist als Co_3O_4 und als Co im Rosetiegel zu wägen. Man halte darauf, das H-Gas für quantitative Zwecke nur aus reinem und nicht aus dem gewöhnlichen Zink zu entwickeln (in einem KIPPschen Apparat von Mittelgröße), trotz alledem aber auch das Gas durch die nicht zu entbehrenden Waschmittel (S. 45) vor dem Gebrauch noch besonders zu reinigen.

5. Trennung von Wismut und Nickel.

Als Ausgangsmaterial nehme man Bi_2O_3 und Nickelammonsulfat.

Die Versuchsbedingungen und die Dauer der Einwirkung des Salzsäuregases sind hier dieselben wie bei der Kobalttrennung, desgleichen die bei der Fällung und Wägung des Nickels zu beachtenden Vorsichtsmaßregeln. Das mit überschüssigem Natron gefällte Nickeldihydroxyd muß eine rein apfelgrüne Farbe besitzen.

Die mit der Methode erzielten Resultate fallen ebenfalls ganz genau aus.

IV. Trennungen im Schwefligsäurestrome [XCVIII—CIII].

Die im folgenden ausgeführten Trennungen des Selens von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe gründen sich hauptsächlich auf die leichte Reduzierbarkeit seiner Oxyde und auf seine Flüchtigkeit bei relativ niedriger Temperatur.

Angewandt wird zu diesem Zwecke der Bromstromdestillierapparat auf S. 222, welcher nur insofern eine Änderung erfährt, als an Stelle des Kohlensäureentwicklers ein Luft enthaltender Gasometer und an Stelle des Broms ein Zylinder mit möglichst konz. Schwefligsäurelösung tritt. Außerdem ist noch zwischen Destillationsgefäß und Schwefligsäurezylinder eine Waschflasche mit Schwefelsäure eingeschaltet. Das vorliegende Gemisch bezw.

das Metallselenid bringt man in die Glasente und setzt einige Kubikzentimeter nicht zu verdünnter Salpetersäure hinzu. In der Kälte oder nach schwachem Erwärmen im Nickelluftbade, je nach der Konzentration der Salpetersäure, tritt unter Stickoxydentwickelung eine Lösung oder Oxydation des Selens zu seleniger Säure, der aber ein geringer Prozentsatz Selensäure beigemengt ist, ein:

$$3Se + 4HNO_3 + H_2O = 3H_2SeO_3 + 4NO.$$

Das sonst vorhandene Metall, sei es nun Blei, Wismut oder Cadmium, wird in das betreffende Nitrat übergeführt. Ist die Oxydation beendet, so erhöht man die Temperatur im Nickelbade auf ca. 90° und dampft zur Trockne. Damit dieser Trockenprozeß schneller vor sich geht, läßt man einen schwachen Luftstrom von ungefähr vierzig Blasen in der Minute durch den Glasapparat über die Flüssigkeit hinwegstreichen. Ein stärkerer Strom bei noch höherer Temperatur ist zu vermeiden, da alsdann durch mitgerissene Wasserteilchen Verluste an Selen eintreten, was sich mit einer vorgelegten Waschflasche nachweisen läßt. Sobald die Substanz vollkommen eingetrocknet ist, verbindet man die Substanzröhre mit dem Reduktionsapparat und füllt die Vorlagen, mindestens vier an der Zahl, mit heißer, verdünnter Salpetersäure. Nun läßt man einen mäßig starken Luftstrom mit hohem Gehalt an Schwefligsäureanhydrid durch das Ganze gehen. Um möglichst viel Schwefeldioxyd zu erzeugen, ist es angebracht, den Zylinder, welcher die konz. wässerige Lösung desselben enthält, durch ein untergestelltes Wasser- oder Luftbad schwach zu erwärmen. In dem vorgelegten Gemisch tritt sofort ein Farbenumschlag ein, indem durch die schweflige Säure die selenige Säure zu rotem, amorphen Selen reduziert wird.

Die Umsetzung zu metallischem Se ist eine vollkommene, sowie die schweflige Säure im Überschuß eingewirkt hat. Die Erhitzung der Substanz im Rohre beginnt erst nach der vorausgegangenen Reduktion in der Kälte. Das rote, amorphe Selen kann schon bei relativ niederer Temperatur sehr leicht übergetrieben werden. War dagegen Schwefeldioxyd noch nicht im Überschuß vorhanden, so sublimiert[1] das Anhydrid der selenigen Säure ohne zu schmelzen über, wobei der Dampf eine schwach

[1] Bei einem besonderen Versuch im Nickelluftschrank wurde die Temperatur des Übersublimierens bei 330—350 g festgestellt.

grüngelbe Färbung annimmt. Etwa beigemengte Selensäure wird durch mäßiges Erwärmen mit SO_2 in Selendioxyd, Sauerstoff und Wasser gespalten, gemäß der Gleichung:

$$H_2SeO_4 = SeO_2 + O + H_2O.$$

Nach Beendigung der Destillation läßt man langsam im Luftstrom erkalten und bringt alsdann die getrennten Substanzen in Bechergläser bezw. Kolben, worin die im nachfolgenden speziell beschriebenen Ausfällungen vorgenommen werden. Noch zu erwähnen ist bei dieser Art der Trennung das Auftreten von Stickoxydgasen, die durch die Einwirkung der schwefligen Säure auf die in den Vorlagen befindliche heiße verdünnte Salpetersäure entstehen, wobei das Schwefeldioxyd zu Schwefelsäure oxydiert wird.

Die genaue Untersuchung der in dem Sublimierrohre verbliebenen Metallverbindungen lieferte stets vollkommen selenfreie Produkte.

1. Trennung von Selen und Kupfer.

Nachdem die genau abgewogene Menge der beiden Metalle in angegebener Weise in verdünnter Salpetersäure gelöst und eingedampft worden ist, treibt man das Selen über. Es ist nötig, bei dieser Trennung die Temperatur nicht über 400° zu steigern, da die Glaswandung von den Kupfersalzen bei hoher Temperatur angegriffen wird und dadurch Verluste entstehen. Man vermeidet dies am besten und zweckmäßigsten dadurch, daß man die Destillation unterbricht und langsam erkalten läßt, wenn bei mäßiger Hitze für das Auge nichts mehr übersublimiert.

Hierauf feuchtet man die Substanz mit einigen Tropfen Wasser neuerdings an und läßt abermals den Schwefligsäurestrom darauf einwirken. Diejenigen kleineren Teilchen von seleniger Säure, welche noch mechanisch dem Kupfer anhaften, werden nunmehr leicht von der schwefligen Säure reduziert und können jetzt nach erfolgtem vorsichtigem Trocknen, welches direkt im SO_2-Strom geschieht und nur wenige Minuten Zeit beansprucht, leicht übergetrieben werden. Ein nochmaliges Wiederholen dieser Operation ist selbst bei großer Substanzmenge kaum erforderlich.

Alles in den salpetersäurehaltigen Vorlagen in Form von seleniger Säure enthaltene Selen wird vorsichtig in ein geräumiges Becherglas oder besser in einen Erlenmeyerkolben gespült und

schwach erwärmt, bis eine vollkommen klare, farblose Flüssigkeit resultiert.

Die erhaltene Lösung neutralisiert man nun möglichst mit Ammoniak und erhitzt nach Zugabe von 3—5 g Hydrazinsulfat[1] in Substanz oder konz. Lösung langsam bis zum Kochen. Das annähernde Neutralisieren ist nicht unbedingt geboten, da das Selen auch noch in saurer Lösung gefällt wird; doch sind hierzu bedeutend größere Mengen Hydrazin und ein viel längeres Kochen als im anderen Falle nötig. Die Fällung bewirkt man am besten in einem Erlenmeyerkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler, doch kann sie auch im Becherglase vorgenommen werden, wenn man vorsichtig erhitzt und die Wärmezufuhr so regelt, daß niemals ein Kochen eintritt, da sonst mit den austretenden Wasserdämpfen Selen mechanisch in Spuren fortgerissen werden kann. Nach dem erstmaligen Zusatz des Hydrazins scheidet sich das Selen in amorpher Form in dunkelroten Flocken ab, welche erst nach einiger Zeit in die schwarze Modifikation übergehen. Nach mehrstündigem Erhitzen und öfterem erneuten Zugeben von kleinen Mengen Hydrazinsulfat ist die Fällung vollzogen, und der Niederschlag kann alsdann (am besten nach dem Erkalten) abfiltriert werden. Da Selen das Filtrierpapier stark angreift und sich bei den später damit vorzunehmenden Operationen auch teilweise oxydieren würde, sammelt man den Niederschlag auf einem Asbestfilter u. s. f. (s. S. 145).

Die im Rohre zurückgebliebene, nicht flüchtige Kupferverbindung wird mit sehr verdünnter Salpetersäure aufgenommen und alsdann, wie früher genau beschrieben ist, in alkalischer Lösung mit Hydrazin gefällt und das Kupfer als CuO gewogen (S. 33).

2. Trennung von Selen und Wismut.

Auch bei dieser Trennung wird die abgewogene Menge Wismut und Selen in mäßig verdünnter Salpetersäure gelöst und im übrigen analog, wie früher beschrieben, verfahren.

Die in der Vorlageflüssigkeit enthaltene selenige Säure reduziert man wiederum mit Hydrazinsulfat zu Selen, während die saure Lösung des Rückstandes mit H_2O_2 und Ammoniak zu fällen ist.

[1] Selbstverständlich kann man sich hierzu auch des Chlorids etc. mit dem gleichen Erfolge bedienen.

3. Trennung von Selen und Silber.

Angewandt werden Silbernitrat und Selen. Die in dem gebogenen Sublimationsrohre analog den früheren Trennungen aufgelösten, getrockneten und im Schwefligsäurestrom getrennten Metalle bestimmt man in bereits angegebener Art.

4. Trennung von Selen und Blei.

Zu der vorliegenden Trennung werden die abgewogenen Mengen der beiden Metalle mit stark verdünnter Salpetersäure behandelt, um zunächst das Blei zu lösen, worauf dann noch ein weiterer Zusatz genannter Säure zu erfolgen hat, um auch sämtliches vorhandenes Selen zu oxydieren. Das Trocknen und Übertreiben geschieht in gleicher Weise wie sonst. Auch hierbei ist zu beachten, daß man ein zu starkes Erhitzen vermeide, um keine Verbindung mit dem Glase des Sublimationsrohres herbeizuführen. Man lockert infolgedessen durch ein- oder mehrmaliges Befeuchten die Substanz und behandelt weiter, wie es schon bei der Kupfertrennung geschah. Die in den Vorlagen enthaltene selenige Säure wird mit Hydrazinsulfat gefällt und als Selen zur Wägung gebracht.

In dem Destilliergefäß behält man Bleinitrat mit Bleisulfat zurück. Da sich diese geglühten Salze kaum in Wasser lösen, so gibt man stark verdünnte Salpetersäure oder Salzsäure in das Rohr und erwärmt längere Zeit im Nickelluftbade. Nach eingetretener Lösung spült man den ganzen Inhalt sauber in ein Becherglas und neutralisiert möglichst mit Ammoniak. Da in der Lösung keine durch Alkohol fällbaren Substanzen zugegen sind, so versetzt man die Flüssigkeit mit viel verdünnter Schwefelsäure und gibt das doppelte Volumen 80proz. Alkohol hinzu. Erst nach Verlauf von einigen Stunden darf abfiltriert werden etc.

Noch einfacher läßt sich diese Bleibestimmung gestalten, wenn man die gesamte, die Bleisalze enthaltende, nur salzsaure, Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure in einer gewogenen Platinschale eindampft, die überschüssige Schwefelsäure verraucht und das Restprodukt glüht.

5. Trennung von Selen und Zinn.

In analoger Weise wie bei den schon angeführten Trennungen wird auch bei dieser Scheidung verfahren. Als Substanz wendet

man vorteilhaft die in dem Destillierrohre mit warmer verdünnter Salpetersäure zu behandelnden Metalle an, wobei das Zinn vollkommen zu Metazinnsäure oxydiert worden war.

Die Bestimmungsart des Selens ist dieselbe wie früher.

Die Metazinnsäure bezw. das zurückgebliebene Zinndioxyd, welches sich gegenüber allen Säuren als unlöslich erweist, wird mit Jod und Schwefel im geschlossenen Rohre (cf. p. 258) auf 400° längere Zeit erhitzt und kann nunmehr im Bromstrom leicht abdestilliert werden (S. 220).

6. Trennung von Selen und Cadmium.

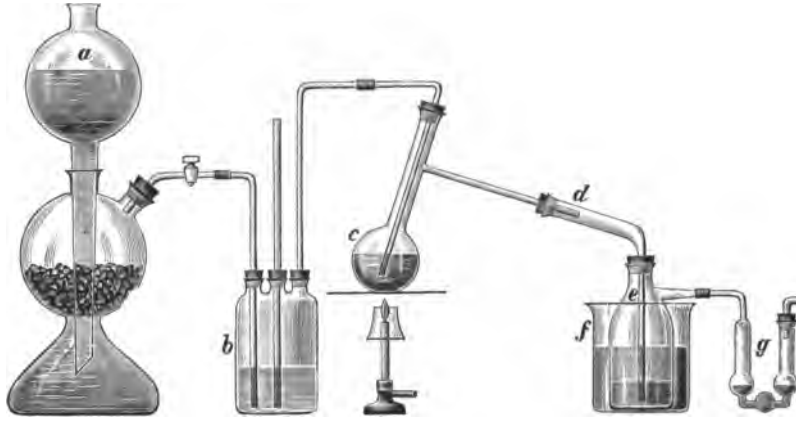
Ungefähr 0·6 g der beiden Metalle werden in dem Destillationsgefäß mit verdünnter Salpetersäure gelöst und eingetrocknet. Da das Cadmium dem Glase gegenüber sich vollkommen indifferent verhält, so kann nur nach dem Übertreiben der Hauptmasse des Selens eine etwas höhere Temperatur genommen werden, welche man durch Unterstellen eines Flachbrenners längere Zeit einwirken läßt, um mechanisch zurückgehaltene Selenteilchen vollkommen überzutreiben. Ein Lockern der Substanz in der Ente durch H_2O-Zusatz ist kaum nötig.

Die Fällung und Bestimmung des Selens erfolgt wiederum mit Hydrazinsulfat. Um die Bestimmung des Cadmiums als Sulfid auszuführen, löst man unter Erwärmen mit wenig verdünnter Salpetersäure die nicht flüchtige Metallverbindung, neutralisiert zunächst die Lösung durch Kalilauge und säuert alsdann schwach mit Salzsäure an. Auf diese saure, stark erhitzte Flüssigkeit läßt man einen schwachen Strom reinen Schwefelwasserstoffgases andauernd einwirken und sammelt das auf dem Boden gut abgeschiedene gelbe Cadmiumsulfid auf einem bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Filter. Der Niederschlag wird zuerst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen und dann getrocknet, um schließlich mit Schwefelkohlenstoff zur Entfernung des beigemengten Schwefels behandelt zu werden. Das Trocknen geschieht bei einer Temperatur von 105°.

B. Auf flüssigem Wege (s. S. 263).

1. Arsen und Antimon [CIV].*

Diese von E. FISCHER[1] herrührende Methode wird zweckmäßig in dem folgenden Apparate (Figur 43) ausgeführt, bestehend aus einem KIPPschen Salzsäureentwickler *a*, der mit konz. Salzsäure gefüllten Dreitubenflaschen *b* für Zuleitungs-, Schutz- und Ableitungsrohr, dem 350—400 ccm fassenden Destillierkolben *c* und den nur mit Wasser versehenen Vorlagen *e* (zur Hälfte [250 ccm] damit angefüllt) und *g*, welches [in *e*] während des Ver-



Figur 43.

laufes der Destillation tüchtig durch Zu- und Abfluß (Heber) zu kühlen ist. Das den Destillierkolben abschließende Vorstoßrohr *d* taucht in die Flüssigkeit ein.

Zur Ausführung der Trennung löst man 0·25—0·3 g Arsentrioxyd und ebensoviel metallisches Antimon oder 0·75 g der Legierung von Arsen und Antimon in einem kleinen Porzellanschälchen durch verdünntes Königswasser 1:1, trocknet auf dem Wasserbade ein, nimmt mit einigen Kubikzentimetern verdünnter Salzsäure 1:1 auf und bringt unter Zuhilfenahme einer kleinen mit konz. Salzsäure gefüllten Spritzflasche die erhaltene klare Lösung in den zuvor mit 25 g zerstoßenem Normalsalz,[2]

[1] LIEBIGS Ann. **208**, 182.

[2] Oder 20 g Eisenvitriol bezw. 25 ccm konz. Eisenchlorürlösung.

$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, beschickten trocknen Kolben, welchen man hierzu einklammert und mit einem langstieligen Trichter versieht, so daß der Auslauf unter dem Destillierrohr liegt (das schließliche Abspritzen der Außenpartien des Rohrendes △ darf nicht verabsäumt werden). Alsdann schüttet man noch soviel konz. Salzsäure hinzu, daß der Kolben annähernd 200 ccm Flüssigkeit enthält, leitet durch den nunmehr vollständig aufgestellten Apparat in der Kälte Salzsäure, bis die Blasen im Destillierkolben unabsorbiert wieder entweichen, erwärmt jetzt die Arsenantimonlösung (Asbestdrahtnetz) allmählich bis zum richtigen Kochen und destilliert schließlich wenigstens die Hälfte des Kolbeninhalts in einem lebhaften Gasstrome ab. Hierauf nimmt man den Apparat auseinander, spült die Vorlagenflüssigkeit in ein $1^1/_2$ Liter großes Becherglas, verdünnt auf 1000 ccm und fällt das Arsen mit H_2S als As_2S_3. Dasselbe wird auf einem gewogenen Filter wie Quecksilbersulfid behandelt und bestimmt (S. 194). Bei absolut genauen Bestimmungen verdient die endgültige Wägung des Arsens als Magnesiumarseniat den Vorzug. Zu diesem Zweck trennt man Niederschlag und Filter, oxydiert letzteres mit rauchender Salpetersäure von 1 : 5 Dichte (Porzellanschale), das später hinzugefügte gesamte Arsentrisulfid mit Königswasser und am Ende allen ausgeschiedenen Schwefel unter gleichzeitiger Zugabe von Brom, worauf bis zu einem kleinen Volumen eingedampft, mit Wasser verdünnt, event. filtriert und nach S. 78 mit Magnesiumchlorid gefällt wird.

Die in dem Kolben verbleibende Antimonlösung wird auf mindestens 300 ccm verdünnt, mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Gemisch von Schwefelantimon und Schwefel nach S. 226 weiter verarbeitet.

2. Arsen und Zinn [CV].

Diese Trennung ist im Prinzip genau die gleiche wie diejenige von Arsen und Antimon in 1, nur hat man bei den Vorbereitungsoperationen die früher nicht richtig erkannte, ungemeine Flüchtigkeit des Zinnchlorids (vgl. Literatur S. 263) ängstlich zu berücksichtigen. Danach dürfen Arsenzinnlegierungen nach ihrer Lösung in Königswasser nicht auf dem Wasserbade konzentriert bezw. eingetrocknet werden, vielmehr ist der Lösungsprozeß direkt im Destillierkolben selbst unter Zusatz von 2—3 g Ferrisulfat zu

bewerkstelligen und die schließliche Beseitigung der überschüssigen Säure in einem Kohlensäurestrome bei Wasserbadhitze.

Der so erzielte Salzrückstand kann nunmehr wie bei 1. weiter behandelt und das Arsen überdestilliert werden.

Nach den bisherigen Erfahrungen scheint das Zinn bei Gegenwart von Eisensalzen, bezw. Schwefelsäure unter den vorliegenden Verhältnissen vollkommen unflüchtig zu sein, da sonst die früheren Analysen keine so gute Übereinstimmung zeigen würden, wie dies tatsächlich der Fall war. Ob auch die Doppelsalze des Zinns mit Chlorkalium, Natrium-, Ammoniumchlorid etc. seine Verdampfung auf dem Wasserbade u. s. f. sicher zu verhindern imstande sind, ist analytischerseits noch nicht bewiesen worden, indes zu erwarten.

3. Arsen, Antimon und Zinn [CVI].*

Die Isolierung des Arsens erfolgt zunächst nach 2. und darauf die Trennung von Antimon und Zinn nach S. 120.

Anm. 1. Einzelne Analytiker oxydieren das gegebene Gemenge von Arsen, Antimon und Zinn nur mit Salzsäure + Kaliumchlorat und nicht mit Königswasser wegen der nachherigen Einwirkung der letzten Reste desselben auf das Eisenoxydulsulfat. Dampft man indessen die Metallösung völlig zur Trockne, so kommt dies gegenüber der großen Menge des vorhandenen Eisenoxydulsalzes gar nicht in Betracht. Allein eine ebenso große Menge von Eisenoxydul wird oxydiert, wenn bei Anwendung von Kaliumchlorat und Salzsäure das erstere nicht vollkommen zersetzt war, und ohne immerwährenden Überschuß von chlorsaurem Kali regeneriert sich Arsenchlorür, so daß man bei dem Verdampfen der Salzsäure Arsenverluste erleidet. In Anbetracht der letzteren Möglichkeit halte ich die Auflösung mit Königswasser für sicherer. Für Übungsanalysen empfiehlt es sich, je 0·5 g Magnesiumpyroarseniat und 0·5 g Brechweinstein unter Zusatz von Salzsäure in einem verschlossenen Wägegläschen auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme zu lösen und diese Flüssigkeit nach dem Erkalten in den Kolben zur Destillation zu geben.

Anm. 2. Bei der Trennung von Arsen und Antimon gewährt es einen entschiedenen Vorteil, wenn man die Lösung der gegebenen Mischung ebenfalls wie bei 2. unmittelbar im Destillierkolben vornehmen kann und danach die überschüssige Säure im Kohlensäurestrome (Wasserbad) verjagt.

Achter Abschnitt.

Die Silikatanalyse.

1. **Analyse der Zeolithe.**
2. **Bestimmung und Trennung der alkalischen Erden.**
3. **Aufschließung der Silikate durch bloßes Schmelzen derselben, sowie durch HCl unter Druck.**
4. **Die Aufschmelzungsmethode.**
   a) Mit B_2O_3 [Bestimmung u. Trennung von SiO_2; TiO_2; ZrO_2; Al_2O_3 Fe_2O_3; MnO; CaO; MgO; K_2O; Na_2O; Li_2O; $(NH_4)_2O$ u. P_2O_5].
   b) Mit NH_4F [Verwandlung von Sulfaten in Chloride durch B_2O_3];
   c) Mit kalz. Soda etc.
   d) Mit $FH + H_2SO_4$.
   e) Mit $PbCO_3$.
   f) Die Bestimmung des H_2O; P_2O_5; B_2O_3; F; FeO; S und Cl.

Vom Standpunkte des Analytikers aus hat man zwei Arten von Silikaten zu unterscheiden, solche, welche sich durch Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure vollkommen aufschließen lassen und solche, die durch starke Mineralsäuren entweder nur teilweise oder davon überhaupt nicht zersetzt werden. Zur Gruppe der in Säuren unmittelbar löslichen Silikate gehört die zahlreiche Familie der Zeolithe, desgleichen eine sehr beschränkte Anzahl Siliciumverbindungen aus anderen Abteilungen.

Analyse der Zeolithe [CVII].*

Unmittelbare Aufschließung durch Salzsäure.

Als Ausgangsmaterial benutzt man Skolecit, Stilbit (Heulandit), Desmin, Brewsterit und andere. Eine größere Anzahl von Kristallen oder Kristallaggregaten homogenen Aussehens wird zunächst mit dem Hammer auf einer dicken Stahlplatte (Stahlblock, Ambos etc.) in kleinere Stücke zerschlagen, unreines und zweifelhaftes Material auf Glanzpapier ausgeschieden △ und schließlich alle Reinsubstanz in einer geräumigen Achatschale ziemlich fein gepulvert. Von dieser Hauptmenge wägt man sich wenigstens ein volles Gramm ab und pulvert dasselbe in 3—4 Anteilen (vgl. S. 300) äußerst fein, läßt danach das Pulver eine halbe Stunde an der Luft und schließlich zwei Stunden im Sandexsikkator (S. 285)

stehen, wonach man es in ein Wägegläschen gibt und auf der feinen Wage tariert.

Da die Genauigkeit der nunmehr folgenden Kieselsäurebestimmung von zahlreichen in richtiger Reihenfolge auszuführenden Kautelen abhängig ist, so stelle ich die Einzelheiten der ganzen Methode der besseren Übersicht wegen numeriert zusammen:

1. Man schüttet die abgewogene Substanz in eine geräumige Platin- oder Porzellanschale, läßt behutsam vom Rande des schräge gehaltenen Gefäßes aus zur Durchtränkung der Masse wenige Kubikzentimeter Wasser hinzufließen (Bechergläschen oder Reagensrohr benutzen), um jedes Verstäuben hierbei zu vermeiden, und alsdann 25—30 ccm reine konz. Salzsäure, wonach unter häufigem Umrühren mit einem Platinspatel (oder einem nicht viel über den Schalenrand hinausreichenden Glasstab) auf dem Wasserbade völlig eingedampft wird. Dieses Verfahren ist 3—4 mal zu wiederholen und am Ende der Rückstand zur Staubtrockne zu bringen unter Zuhilfenahme eines Platin- oder eines zweiten Glasstabes △.

2. Man stellt die erhaltene Salzmasse bedeckt in einen Trockenkasten und erhitzt sie darin $^1/_2$—1 Stunde auf 108—110°.

3. Der erkaltete Rückstand wird mit 5—7·5 ccm konz. Salzsäure durchtränkt, wieder mit der Uhrschale bedeckt und so zehn Minuten ruhig stehen gelassen.

4. Man schüttet 50—75 ccm H_2O hinzu und erwärmt bedeckt $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade.

5. Abfiltration der unlöslich zurückbleibenden Kieselsäure auf einen nicht zu kleinen Doppelfilter[1] und Auswaschung mit kochendem Wasser, dem man anfänglich etwas Salzsäure hinzufügt.

Das Auswaschen hat mit ganz besonderer Sorgfalt zu geschehen (unter Umständen 20—30 mal), bis ein Tropfen Filtrat auf Platin verdampft, keinen ersichtlichen Ring mehr gibt. Man soll aber die Auswaschoperation nicht auf die Spitze treiben, da immerhin Spürchen von Kieselsäure mit durchlaufen, event. sich lösen können. Bei wissenschaftlichen Arbeiten ist es jedenfalls geboten, das Kieselsäurefiltrat wieder einzudampfen, den Rückstand unter vorherigem Zusatz von konz. Salzsäure[2] nochmals scharf zu trocknen und den endgültigen Trockenrückstand neuer-

[1] Die äußerst feine Zeolithkieselsäure läuft sonst trübe durch.

[2] Chemische Entziehung von Wasser zur Überführung des löslichen Siliciumhydroxyds in unlösliches Anhydrid.

dings wie oben weiter zu behandeln, um daraus alle noch vorhandene Kieselsäure zu isolieren und auf einem zweiten einfachen Filter zu sammeln.

6. Die erste Kieselsäureausscheidung bringt man entsprechend getrocknet in einen nicht zu kleinen Platintiegel und äschert das Doppelfilter nach S. 245 ein, dann erhitzt man mit einfacher Flamme, gibt nach dem Wiedererkalten das zweite Kieselsäurefilter hinzu, verbrennt und glüht am Schluß vor dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz. Zieht man es vor, mit direkter Flamme zu veraschen, so steigere man die Verkohlungshitze recht allmählich, damit keine nur schwierig verbrennenden Kohlenreste bei der Kieselsäure verbleiben; oder man trennt den Niederschlag von dem Doppelfilter und verascht es für sich, welche Manipulation indes sehr peinlich und an einer luftzugfreien Stelle zu geschehen hat, infolge der ungemeinen Verstäubbarkeit trockner Kieselsäure.

Allein die auf diesem Wege erzielte Kieselsäure ist niemals einschlußfrei (Verunreinigung der Zeolithe, Zurückbildung unlöslicher Silikate u. s. f.), daher man sie wie auf S. 306 mit Flußsäure verflüchtigen muß etc. zur Ermittelung ihrer nicht flüchtigen Bestandteile.

Das Filtrat von der Kieselsäure wird nach seiner Konzentration auf 125—150 ccm kochend heiß mit einem ganz geringen Überschuß von Ammoniak versetzt (S. 310) und die gefällte Tonerde sogleich abfiltriert unter nachheriger Auswaschung mit kochendem Wasser, worauf man alle Flüssigkeit mit Essigsäure ansäuert, von neuem einengt, etwa ausgeschiedene Tonerdeflöckchen auf einem kleinen Extrafilter sammelt, nunmehr den Kalk mit alkalifreiem Ammonoxalat niederschlägt (S. 27), nach sechs Stunden filtriert und endlich die letzte Lösung in einer Porzellanrundschale vollständig eintrocknet zur Verjagung der Ammonsalze.

In dem verbleibenden Rest von $MgCl_2$, KCl und NaCl trennt man das Magnesium vermittelst Glühens mit Quecksilberoxyd und danach Kali und Natron mit Platinchlorid. Die mannigfachen Einzelheiten für die Durchführung des vorerwähnten Analysenganges sind genau dieselben, wie die auf S. 318 zur Bestimmung von Aluminium u. s. f. (nach erfolgtem Silikataufschluß durch Borsäure) ausführlich beschriebenen.

Anm. 1. Enthält ein Zeolith geringe Mengen Eisen, so erhitzt man die im Platintiegel gewogene Tonerde, bedeckt längere Zeit mit konz. Salzsäure (Wasserbad), verdünnt, filtriert die aluminiumhaltige Eisenlösung ab,

engt stark ein und gießt sie in frisch bereitete, überschüssige heiße Natronlauge. Nach starker Verdünnung und Abfiltration des gefällten Eisens unterwirft man letzteres noch einer zweiten derartigen Ausscheidung, um es am Ende als Oxyd zu wägen (313).

Anm. 2. Man beachte, daß das Aluminiumhydroxyd Spuren von den alkalischen Erden und Alkalien festhält. Will man also absolut genau sein, so hat man den Tonerdeniederschlag nach 4—5 maligem Auswaschen abermals in heißer Salzsäure zu lösen und zu fällen (vgl. S. 314).

Bestimmung des Wassers.

1. Die Gesamtmenge Wasser.

a) Indirekt durch Glühverlust. — 0·75—1 g gewöhnliches, noch nicht besonders fein zerriebenes Pulver wird zuerst mit kleiner, später mit voller Flamme und zum Schluß vor dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht geglüht. Man bedient sich hierzu am besten eines Platintiegels, weniger gut der Porzellantiegel. Die ganze Operation des Ausglühens nimmt $^1/_2$—1 Stunde in Anspruch. Meist schmilzt das Pulver bei Gebläsefeuer zu einem weißen Email, in einzelnen Fällen jedoch sintert es am Ende nur stark zusammen.

b) Direkt durch Auffangen des ausgetriebenen Wassers in einem gewogenen Chlorcalciumrohr. Diese speziellen, einen besonderen Apparat voraussetzenden Methoden s. S. 20 u. 353 u. s. f.

2. Kristall- und Konstitutionswasser.[1]

Zur Feststellung der richtigen Wasserverhältnisse eines Zeolithes etc. hat man vor allem auf die Verwendung eines im lufttrocknen Zustande befindlichen feinen Pulvers Rücksicht zu nehmen. Da ein solches Material stets geringe Mengen von Feuchtigkeit (0·1—0·25 Proz. im Mittel aus der Luft aufnimmt, so ist dasselbe vor der Analyse in einem Porzellanschälchen ca. zwei Stunden über getrockneten Sand zu stellen.

Zur Herstellung einer wirksamen Sandfüllung erhitzt man gereinigten feinen Sand in einer größeren Kristallisierschale auf 200°, läßt etwas erkalten, überdeckt mit einem Drahtnetz und stellt ihn unter eine geräumige aufgefettete Glasglocke; oder man

[1] Literatur: N. Jahrb. f. Miner. 1882 Bd. II, 269; 1884 Bd. II, 206; 1885 Bd. I, 92; 1887 Bd. II, 24 und 39; 1892 Bd. I, 12, 21, 24 und 26; ferner Ber. d. D. chem. Ges. **20**, 346.

schüttet das Präparat direkt in einen Handexsikkator. Nach 15—20 maliger Benutzung ist ein erneutes Austrocknen erwünscht.

Alles Trocknen von feingepulvertem Zeolith, Glimmer etc. über $CaCl_2$, H_2SO_4 etc. ist direkt falsch, weil obige Wasseraufnehmer den genannten Silikaten auch bestimmte Mengen von Konstitutionswasser entziehen (siehe die betreffenden, diese Tatsache klar legenden exakten Versuche a. a. O. und RINNES schönen mineralogisch optischen Beweis N. J. der M. 1892. Bd. I. 24). Weiterhin wäre noch zu bedenken, daß die bei dem lebhaften Pulvern des Minerals freiwerdende Wärme zu kleinen Wasserverlusten Veranlassung geben kann. Man lasse daher das Feinpulver vor seiner Unterbringung über Trockensand $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde unbedeckt an der Luft stehen, wobei sich sehr bald ein vollständiger Wiederersatz des mechanisch ausgetriebenen Wassers vollzieht.

Zur genauen Ermittelung der Konstitution eines Zeolithes hat man zunächst festzustellen, wieviel chemisch gebundenes Wasser über einem oder mehreren Trockenmitteln, bezw. über einem chemisch wirkenden Trockner im Vakuum entweicht. Zur Ausführung dieser Versuchsreihen benutzt man gekörntes Chlorcalcium, konz. Schwefelsäure, Stangenkali, Phosphorsäureanhydrid u. s. f., und zwar in absolut sicher schließenden Glocken- oder Handexsikkatoren befindlich.

Das Mineralpulver selbst gibt man in ein kleines Wägestehglas (S. 197), verschließt es vor jeder auszuführenden Wägung möglichst geschwind und wägt ohne allen Verzug in Pausen von 2—12 Stunden bis zur Gewichtskonstanz. Dieser Bestimmung reiht sich alsdann das Trocknen bis zu einem genügend konstanten Gewicht bei verschiedenen Temperaturen, meist 75, 100, 125, 150, 200, 250, 300 und 350°, an. Bei den letzteren und event. noch höheren Wärmegraden bedient man sich vorteilhaft des von mir konstruierten, auf S. 266 näher beschriebenen Ovalschränkchens aus Nickelmetall und speziell bei den über 350° hinausliegenden Temperaturen eines GEISSLERschen Kohlensäure- oder Stickstoffthermometers. Man richte in erster Linie seine Aufmerksamkeit auf die Ermittelung derjenigen Grade, bei denen eine gewisse größere Menge Wasser fortgeht. Den je nach dem vorliegenden Zweck mehr oder weniger umfangreichen Versuchsreihen im Exsikkator und Luftbad folgt das eigentliche Ausglühen. Alle unter 360° austreibbaren Wassermengen werden durchschnitt-

lich als Kristallwasser aufzufassen, alle nur durch späteres Glühen über einer kleinen, mittelhohen und vollen Flamme, sowie schließlich vor dem Gebläsefeuer erzielten Verluste dem Konstitutionswasser zuzurechnen sein.

Einen speziellen Einblick in derartige wissenschaftliche Aufgaben mögen die a. a. O. zitierten Abhandlungen gewähren und einen Gesamtüberblick bieten sodann die großen mineralogischen Sammelwerke von RAMMELSBERG, HINTZE und DANA.

Zum Schluß möge nicht unerwähnt bleiben, daß bloße indirekte Gewichtsverluste allein niemals absolute Gültigkeit beanspruchen dürfen, sondern daß diese Resultate unter Umständen auch durch direkte Absorptionen des zuvor gereinigten Wassers im gewogenen Chlorcalciumrohr zu kontrollieren sind.

Die alkalischen Erden.

I. Trennung von Barium, Strontium und Calcium [CVIII].*

1. Die Ammonchromatmethode.

Da verschiedene Zeolithe neben Kalk auch wechselnde Mengen von Strontium (Heulandit von Berufjord, Andreasberg und vom Fassatale vgl. a. a. O.), ja sogar alle drei alkalischen Erden (Brewsterit) enthalten, so läßt sich hier zweckmäßig die Trennung dieser Gruppe einschalten.

Die ausgedehnten und gründlichen Untersuchungen von R. FRESENIUS stellten fest, daß die sämtlichen früher zur Trennung von Barium, Strontium und Calcium gebräuchlichen Fällungs- (Chromat- und Kieselfluoridmethode) und Umsetzungsarten (Erhitzen der Sulfate mit Ammonkarbonat oder mit einem Gemisch von Kaliumsulfat und Kalium- oder Natriumkarbonat) mehr oder weniger unbrauchbar sind. Gleichzeitig ist daraus das ganz vortreffliche Ammonchromatverfahren hervorgegangen, mit dessen Hilfe das Barium durch eine zweimalige Fällung als Chromat von Strontium und Calcium glatt getrennt werden kann.

FRESENIUS führt diese Trennung wie folgt aus:

1. Darstellung des Ammoniumbichromats, $(NH_4)_2Cr_2O_7$. — 25 g gelöstes reines Chromsäureanhydrid werden mit Ammoniak bis zur hellen Gelbfärbung, darauf mit einer zweiten Menge von 25 g CrO_3 versetzt, entsprechend konzentriert und auskristalli-

sieren gelassen. Die auf dem Platinkonus gesammelten und unter starkem Saugen zweimal mit eiskaltem Wasser abgewaschenen Kristalle löst man in Wasser 1 : 10 unter sorgfältigster Neutralisation mit starkem Ammon (die Lösung soll weder sauer noch alkalisch reagieren).

2. Vorbereitendes. — Die alkalischen Erden können als Chloride, Nitrate oder Acetate vorhanden sein; freie Salz- oder Salpetersäure ist durch Eintrocknen völlig zu verjagen, dagegen eine sehr geringe Menge nicht gebundener Essigsäure gestattet; kleine Mengen freier Salz- oder Salpetersäure dürfen somit auch durch Zusatz von Ammoniumacetat entfernt werden:

$$NH_4 \cdot C_2H_3O_2 + HCl = NH_4Cl + C_2H_4O_2.$$

3. Die Fällung. — Eine neutrale Lösung der Chloride[1] wird mit einigen Tropfen Ammonacetat, sowie verdünnter Essigsäure versetzt und heiß mit überschüssigem Ammoniumbichromat ausgefällt. Nach 1—2 stündigem Stehen dekantiert man 2—3 mal, bringt auf ein kleines Filter und wäscht zunächst mit einer sehr stark verdünnten Ammonbichromatlösung aus, bis das Filtrat mit Ammonkarbonat + Ammoniak keine Trübung (Sr-Ca-Karbonat) mehr zeigt, worauf mit warmem Wasser das zurückgebliebene Ammonchromat verdrängt wird. Der noch strontiumhaltige Niederschlag muß neuerdings (teils abgespritzt, teils auf dem Filter) in erwärmter verdünnter Salpetersäure gelöst werden unter Vermeidung jedes unnützen Überschusses, um ihn nach Zusatz von Ammonacetat (Bindung der freien Salpetersäure) und wenig Ammonchromat (Abstumpfung der Essigsäure) nochmals zu fällen. Nach einstündigem Stehen filtriert man das jetzt reine Bariumchromat ab und wäscht es vollständig mit Wasser aus (Farblosigkeit des Filtrats und Platinprobe), um es schließlich zu trocknen, im Porzellantiegel einzuäschern (Filter für sich) und schwach zu glühen, weil es bei zu hoher Temperatur Reduktion zu Chromoxyd und Baryt erleidet.

Anmerkung. Zur Oxydation von reduziertem Chromoxyd kann man über der Filterasche etwas ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd verdampfen.

[1] Je 0·3—0·4 g Doppelspat und reines Strontiumkarbonat werden zusammen mit reinen Bariumchloridkristallen in HCl gelöst, eingetrocknet und in 25—50 ccm Wasser aufgenommen. Die Verwendung von kalkhaltigem Strontiumkarbonat gibt natürlich leicht zu Täuschungen in den Analysenresultaten Veranlassung, weshalb man besonders auf die Reinheit dieses Präparates zu achten hat.

Die Wiederoxydation mit H_2O_2 gelingt am besten bei der Veraschung des Filters im Nickelbecher (S. 245). Oder man löst die Bariumchromatreste des Filters in warmer verdünnter Salpetersäure (Einschliffspritzflasche), verdampft das klare Filtrat im gewogenen Porzellantiegel zur Staubtrockne, regeneriert mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd und vereinigt mit der Hauptmenge.

Die vereinigten Filtrate werden entsprechend konzentriert, mit wenig Salpetersäure angesäuert, durch einen mäßigen Überschuß von Ammonkarbonat + Ammoniak resp. Sodalösung wasserbadheiß gefällt, filtriert und mit warmem Wasser ausgewaschen, worauf man Sr und Ca nach III. trennt. Man beachte, daß der Karbonatniederschlag kleine Mengen von Chrom zurückhält.

Anm. 1. Am schnellsten erfolgt eine vollständige Ausfällung des Sr und Ca durch Kochen mit einem mäßigen Überschuß an Sodalösung. Zur Reinigung des Niederschlags von beigemengtem Chromsalz kann diese Fällung wiederholt werden.

Anm. 2. Ein gegebenes Gemisch von Sulfaten kann entweder durch die Soda- (vgl. 2.) oder die Borsäureschmelze (S. 341) in Chloride übergeführt werden. Liegen Karbonate vor, so löst man sie zweckmäßig unmittelbar in Essigsäure.

2. Die Ätheralkoholmethode.

Die zweite zuverlässige Methode, welche wir noch für die Trennung von Ba, Sr und Ca besitzen, geht von den Nitraten aus. Liegen Karbonate vor, so sind dieselben in verdünnter Salpetersäure zu lösen und danach einzutrocknen. Die Sulfate werden mit der 4—5fachen Menge calcinierter Soda im Platintiegel geschmolzen, alsdann mit warmem Wasser behandelt, die gebildeten Karbonate $\left(BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + \frac{Na_2SO_4}{\text{löslich}}\right)$ abfiltriert und heiß ausgewaschen.

In betreff der Chloride ist die von mir wiederholt gemachte Erfahrung zu beachten, daß diese selbst durch wiederholtes Abdampfen mit großen Mengen von stärkster Salpetersäure nur unvollkommen in Nitrate übergehen, weshalb hier die Notwendigkeit vorliegt, sie zu lösen und durch Ausfällen mit Natriumkarbonat in Karbonate zu verwandeln etc.

Phosphate wird man genau wie Sulfate zu zersetzen haben, nur ist in letzterem Falle das kohlensaure Kali dem Natrium-

karbonat vorzuziehen und auch in größerer (der 7—8 fachen) Menge anzuwenden.

Die auf die eine oder andere Weise gewonnenen Nitrate werden genau wie auf S. 326 mit Ätheralkohol (gleiche Volumenteile) extrahiert, wobei das Calciumnitrat völlig gelöst wird, während Ba und Sr zurückbleiben und nunmehr nach 1. weiter zu scheiden sind.

Das Calciumnitrat fällt man nach Verjagung von Äther und Alkohol in einem großen Becherglase (H_2O-Bad) wie auf S. 27.

Auch liefert die Extraktion der Chloride mit Ätheralkohol zufriedenstellende Resultate. Es geht Strontium- und Calciumchlorid in Lösung, welche schließlich als Nitrate wieder voneinander trennbar sind. Wandelt man andererseits ein Nitratgemenge von Ba und Sr in Chloride um, so läßt sich jetzt auch Ba und Sr durch das Extraktverfahren trennen.

Über die Bestimmung des Ba neben Sr auf indirektem Wege im Anschluß an eine vorausgegangene Extraktion des Calciumnitrats (Wägung der beiden unlöslichen Nitrate und danach ihres Sulfatgemisches) vgl. S. 426.

Anmerkung. Das Gelingen des Extraktionsverfahrens ist an die Verwendung eines völlig wasserfreien Alkohols und Äthers gebunden. Ersteren gewinnt man durch Destillation am Schlangenkühler über Ätzkalk und letzteren über gekörntem Calciumchlorid. Die Verbindungen der Apparatenteile untereinander dürfen nur vermittelst Holzkörke hergestellt werden.

II. Barium und Calcium.

1. Nach der Chromatmethode wie oben.

2. In sehr verdünnter, kochender und reichlich salzsaurer Lösung mit heißer verdünnter Schwefelsäure, wobei nur Bariumsulfat fällt. Dasselbe wird nach dem Erkalten sofort filtriert, mit heißem Wasser dekantiert und damit sehr anhaltend ausgewaschen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß das Bariumsulfat gipshaltig bleibt.

III. Strontium und Calcium.

Man führt sie in die reinen Nitrate über und trennt sie mit einem Gemisch gleicher Volumenteile von absolutem Alkohol und wasserfreiem Äther (vgl. S. 289).

Das auf dem Filter ungelöst zurückgebliebene Strontium-

nitrat wird durch Aufspritzen von warmem Wasser gelöst, die etwa 50—60 ccm betragende Flüssigkeit kochend heiß mit siedender verdünnter Schwefelsäure gefällt, sodann das gleiche Volumen Alkohol hinzugegeben, sechs Stunden stehen gelassen, filtriert, mit 50proz. Alkohol gewaschen, geglüht und gewogen (S. 7).

Anm. 1. Gooch hat den Amylalkohol als ein sehr gutes Extraktionsmittel für Calcium- und Magnesiumchlorid vorgeschlagen (siehe Zeitschr. f. anal. Chem. **26**, 354).

Anm. 2. Die großen Ungenauigkeiten der früheren Trennungsarten in der Gruppe der alkalischen Erden wurden mir bekannt, als mich 1889 F. Rinne um eine Analyse des Brewsterits ersuchte, bei welcher mir alle direkten Methoden zur Isolierung von Ba neben Sr und Ca versagten, was ich schon damals meinem Kollegen brieflich mitteilte. Bald darauf unternahm ich eigene Versuche in dieser Richtung und war gerade bis zu einer einmaligen Fällung des Bariums (bei Gegenwart von Strontium) durch reines Ammoniumchromat gelangt, als die ausführliche Arbeit von Fresenius erschien, welche alle weiteren Pläne überflüssig machte. Meine Brewsteritanalyse ist dann später in den N. Jahrbüchern für Min. etc. 1892 Bd. I, 26 erschienen.

Anm. 3. Die Ätheralkoholmethode gelingt nicht immer sogleich genau und ist dann eine zweite Extraktion erforderlich. Man untersuche daher stets die erzielten Präparate spektralanalytisch auf ihre Reinheit.

IV. Trennung des Magnesiums von den alkalischen Erden [CIX].*

Ein möglichst neutrales Gemisch derselben wird bei Wasserbadwärme mit überschüssigem Ammonkarbonat + Ammoniak versetzt, bis zum Absetzen des Niederschlags erwärmt, abfiltriert und mit warmem Wasser ausgewaschen = $Ba(Sr,Ca)CO_3$.

Das Filtrat wird in einer Schale konzentriert und nach dem Erkalten im Becherglas mit Ammon und Natriumphosphat (12) gefällt.

V. Magnesium von Barium.

1. In schwach salzsaurer Lösung mit Schwefelsäure (3).
2. Mit Ammonkarbonat + Ammoniak.

VI. Magnesium von Strontium.

1. Mit Schwefelsäure und Alkohol = $SrSO_4$ (s. oben).
2. Wie in V. 2.

VII. Magnesium von Calcium.

1. Nach der Oxalsäuremethode (S. 318).
2. Wie in V. 2.

Anmerkung. Bei der Fällung der Erden als Karbonate hat man darauf zu achten, daß keine zu große Menge von Ammonsalz vorhanden ist und die Flüssigkeit nicht zu lange (höchstens eine halbe Stunde) erwärmt, eventuell gekocht wird (fünf Minuten), weil sich sonst Erdkarbonat mit Salmiak wieder umsetzt, entsprechend der Gleichung:

$$BaCO_3 + 2NH_4Cl = BaCl_2 + (NH_4)_2CO_3.$$

Aufschließung geschmolzener Silikate mit Salzsäure.

Eine Reihe von Silikaten besitzt das analytisch sehr bemerkenswerte Verhalten, nach dem Schmelzen mit Salzsäure zu gelatinieren, d. h. vollkommen zersetzt zu werden. Hierher gehört der Vesuvian, der Kalktongranat, der Axinit und der Prehnit. Zur Aufschließung solcher Mineralien für die Zwecke der Analyse verfährt man in der folgenden Weise:[1]

Man schmilzt 1—1·25 g des gepulverten Minerals einfach im Platintiegel vermittelst der Gebläseflamme zusammen, was sehr leicht und in kürzester Zeit ($^1/_4$—$^1/_2$ Minute) bei Anwendung einer 2—3 Zoll hohen, senkrecht von unten auf den Tiegel gerichteten Spitzflamme erfolgt. Nach dem Erkalten gibt man den Hauptteil der Schmelze in eine geräumige Platinschale, indem man das Herausfallen der Masse aus dem Tiegel durch vorsichtiges Drücken desselben und besonders vorteilhaft durch leichtes Beklopfen seines Bodens mit einem breiten und schweren Platinspatel befördert. Die in der Platinschale befindliche Schmelze wird nun annähernd mit 100 ccm heißem Wasser und 50 ccm konzentrierter Salzsäure überschüttet und auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umrühren (mit einem Platinspatel) erwärmt, wobei die vollständige Lösung der größten Stücke in 5—10 Min. erfolgt. Die so erhaltene Lösung ist zunächst vollkommen klar, gelatiniert aber bald durch die Ausscheidung gallertförmiger Kieselsäure. Den noch kleine Anteile der Schmelze enthaltenden Platintiegel füllt man etwa zur Hälfte mit Salzsäure 1:2, erwärmt ihn ebenfalls einige Zeit auf dem Wasserbade und vereinigt diese Lösung mit der Hauptmenge.

[1] Neues Jahrbuch f. Min. 1883 Bd. II, 123; 1884 Bd. I, 270; ferner Zeitschrift f. anorg. Chem. **8**, 356; **11**, 40 und **6**, 57.

Ähnlich rasch und glatt läßt sich auch der Kalktongranat aufschließen, etwas langsamer der Axinit, wo zur völligen Lösung der Schmelze meist 20 Minuten und mehr erforderlich sind; auch ist es bei letzterem Mineral vorteilhaft, einige Minuten länger zu schmelzen als bei dem Vesuvian.

Für den Vesuvian, Axinit etc. ist wie bei der Gesteinsanalyse u. s. f. eine viel größere Anzahl von Bestimmungen, z. B. TiO_2, FeO, F etc. zu berücksichtigen, als bei den meisten Zeolithen. Das Nähere hierfür ist weiter unten bei dem allgemeinen Gange der Silikatanalyse nachzulesen.

Aufschließung der Silikate unter Druck.

1. Durch Salzsäure.[1]

Diese Art der Aufschließung von Silikaten besitzt in mehr als einer Hinsicht wissenschaftliches Interesse, für die praktische Verwertung ist jedoch die Methode noch zu wenig einfach und allgemein durchführbar.

Aufschließungsversuche unter Druck im bloßen zugeschmolzenen Glasrohr sind schon früher[2] angestellt worden, mußten aber für die quantitative Analyse bedeutungslos bleiben, insofern ja das Glas selbst ein Silikat ist und in variablen Mengen ebenfalls mit angegriffen wird. Ich habe mich von diesen Nebenwirkungen dadurch völlig unabhängig gemacht, daß ich die Aufschließung in einem besonderen Platingefäß vornehme und das Glasrohr nur als Umhüllungsrohr benutze.

Figur 44. 1/3 natürlicher Größe.

Der von mir für die Ausführung der Analyse konstruierte Apparat (vgl. nebenstehende Zeichnung desselben, Figur 44) stellt ein unten geschlossenes und oben mit einer besonderen Aufsatzkapsel versehenes, nach unten zu ein wenig konisch verlaufendes Platinrohr dar. Das Rohr wird offen gehalten durch eine in der Verschlußkapsel eingelötete Platinröhre, welche etwa bis zur Hälfte in den Innenraum derselben hinabreicht. Die Gesamtlänge der Platinröhre ist 178 mm, wovon 151 mm auf das Hauptrohr allein und 43 mm auf die

[1] Literatur: Ber. d. D. chem. Ges. **24**, 2734 u. 3206; ferner Zeitschr. f. anorg. Chem. **6**, 72.

[2] Vgl. A. Mitscherlich: Journ. f. prakt. Chem. 1860 Bd. **81**, 116.

Kapsel kommen, und greift letztere bei dem geschlossenen Apparate 16 mm über. Das Kommunikationsrohr mißt 32 mm (nach außen 23 mm und nach innen 9 mm) und schließlich beträgt die Weite des Hauptrohres im obersten Teile 15 mm, die der Kapsel 17 mm, sowie diejenige der angebrachten Mittenröhre 5 mm im Lichten. Der ganze Apparat wiegt 57,5 g (das bloße Rohr 39,4 g, die Kapsel 18,1 g). Der Fassungsraum der Platinröhre (ohne Verschluß) ist = 26 ccm.

Die Art der Ausführung der Analyse, die Füllung des Platinapparates etc. geschieht in der folgenden Weise:

Vorausgesetzt wird ein vollkommen fein gepulvertes Material. Verfügt man über eine große Achatschale, so erreicht man diesen Zweck bei ausdauerndem und geschicktem Zerreiben in einer halben bis einer Stunde, so daß man das immerhin mißliche Beuteln der Substanz umgehen kann. Man spannt sodann das Hauptplatinrohr in eine eiserne Klammer lose ein, gibt das Silikat durch einen Einfülltrichter hinein und fügt hierauf 10 ccm Salzsäure von der Konzentration 4 Vol. Salzsäure zu 1 Vol. Wasser hinzu. Die innige Mischung des Pulvers mit der Säure erfolgt nun vermittelst eines langen, starken, am Ende kreisförmig umgebogenen Platindrahtes, den man beim Herausziehen mit 5 ccm derselben Säure abspritzt. Als Spritzflasche habe ich mir für diese Zwecke einen kleinen engen, graduierten Maßzylinder eingerichtet. Das mit der Kapsel dichtverschlossene Rohr läßt man jetzt behutsam in das unten zugeschmolzene Kaliglasrohr gleiten, was bei einiger Aufmerksamkeit und bei passender Neigung der beiden Röhren leicht und sicher von statten geht, worauf man in das Glasrohr so viel Salzsäure füllt, daß sich das Hauptplatinrohr bis zur Hälfte etwa in der Säure befindet. Beabsichtigt man das Kaliglasrohr zwei- oder dreimal in Gebrauch zu nehmen, so ist hierzu die Platinkapsel dicht unter ihrer Spitze mit einer Öse versehen für einen daran zu befestigenden Platindraht, woran der ganze Apparat nach Beendigung des Versuches und Öffnung des Glases mit der erforderlichen Vorsicht herausgezogen werden kann. Das Kaliglasrohr, welches für die Aufnahme des Platinapparates bestimmt ist, muß eine passende Weite und Glasdicke besitzen; auch hat man auf eine gute Qualität des Glases[1] Rücksicht zu nehmen. Die durchschnittliche Weite im Lichten ist 22 mm und

[1] Das milchblaue Jenenser Glas hat sich hier hervorragend bewährt.

die geringste Glasdicke etwas über 2 mm. Die Salzsäure im Glasrohr darf sich nicht kapillar bis an den Rand der Kapsel hinaufziehen. Das mit dem gefüllten Platinapparat versehene Rohr wird weiterhin an der erforderlichen Stelle durch Ausziehen vor der Gebläseflamme stark verengt und schließlich alle Luft durch Kohlensäure[1] vollständig verdrängt, wobei zu beachten ist, daß man auch zeitweilig das Glas direkt in den Platinapparat hineinleitet. Nach Erledigung dieser letzteren Operation wird das Rohr mit allergrößter Sorgfalt zugeschmolzen und endlich im Bombenofen wenigstens 10—12 Stunden auf 190—250° erhitzt.

Nach Beendigung der eintägigen Erhitzung des beschickten zugeschmolzenen Rohres und dem Erkalten desselben bricht man dessen Spitze ab, wozu es keiner Vorsichtsmaßregeln bedarf, da in dem Rohr so gut wie kein Druck vorhanden ist. Der Inhalt des Platinapparates läßt sich leicht quantitativ in eine Platinschale entleeren unter Zuhilfenahme einer Federfahne und eines Gummischlauchglasstabes, worauf man auf dem Wasserbade vollständig zur Trockne verdampft, am Schluß unter Umrühren. Ein nachheriges Erhitzen des Rückstandes im Luftbade auf 108° ist überflüssig, da nach der Behandlung desselben mit Salzsäure und heißem Wasser so gut wie keine Kieselsäure in Lösung verbleibt. Der Versuch ergab bei der zweiten Eindampfung des Filtrats der Kieselsäure zur Trocknis, Erhitzung der Masse während einer Stunde auf 110° u. s. f. nicht über 0·0005 g in verdünnter Säure unlöslichen Anteil. Zu beachten ist bei dem Abfiltrieren der Hauptkieselsäure deren trübes Durchlaufen, besonders bei dem Auswaschen, eine Folge ihrer äußerst feinen Verteilung und Beschaffenheit. Man bediene sich daher eines Doppelfilters, wobei nur anfänglich eine Trübung auftritt, die man durch nochmaliges Zurückgießen des Filtrats beseitigt; das Abspritzen der Platinschale und das nunmehrige Auswaschen der Kieselsäure aber muß durch heiße, sehr verdünnte Salzsäure geschehen, was die Hauptsache ist. Diese Behandlungsweise der Kieselsäure liefert ein absolut klares Filtrat. In die so erhaltene erwärmte Flüssigkeit wird zur Entfernung einer geringen Menge Platin Schwefelwasserstoffgas geleitet, darauf die Fällung auf dem Wasserbade so lange bedeckt stehen gelassen, bis sich die über dem Niederschlage stehende

[1] Um die Auflösung von Platin möglichst zu verhindern, das bei Luftvorhandensein doch spurenhaft angegriffen wird.

Flüssigkeit vollkommen geklärt hat, nun das Platinsulfid abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen.

Die weitere Arbeit ist wie von S. 309 an. Vollständige Aufschließungen wurden bisher nach dem Druckverfahren erreicht für die nachstehenden Silikate: Basischer Feldspat (Labrador von der Paulsinsel); Granat (Pyropen von Meronitz und Arendal); schwarze Hornblende (von Granatilla und Schima), sowie Cerit.

Einen gewissen praktischen Wert besitzt die Methode für die Analyse des Chromeisenerzes, weshalb die folgenden Beispiele zu deren Ausführung hierorts aufgenommen worden sind:

I. Chromeisenerz von Baltimore.

Das fein gepulverte Mineral wurde mit 2 g Salmiak und 10 ccm konz. Salzsäure (4 Vol. rauchende Salzsäure von 1·119 spezifischem Gewicht auf 1 Vol. Wasser) im Kaliglasrohr eingeschlossen und 8—10 Stunden lang auf 275—290° C. erhitzt. Bemerkt sei noch, daß die zur Verwendung kommende Säure durch anhaltendes Schütteln mit Salmiak gesättigt worden war.

Angewandte Substanz = 1·0426 g; gefunden SiO_2 = 0·0194 g = 1·86 Prozent. Die Kieselsäure wurde mit Flußsäure und Schwefelsäure auf dem Wasserbade verflüchtigt, die zurückbleibende Schwefelsäure auf dem Luftbade abgeraucht und der Rückstand nach dem Glühen gewogen. Derselbe betrug = 0·0018 g = 0·17 Prozent.

II. Chromeisenerz von Frankenstein in Schlesien.

Verwandt wurden zur Aufschließung 1·1332 g und im Rohr eingeschlossen zugleich mit 2 g Salmiak und 10 ccm Salmiaksalzsäure von derselben Konzentration wie bei Versuch I. Die Dauer der Erhitzung betrug bei 250—260° C. 8—10 Stunden. Der Versuch lieferte 0·0596 g SiO_2 = 5·23 Prozent. Die Kieselsäure mit Flußsäure und Schwefelsäure verdampft u. s. f. gab = 0·0042 g Glührückstand = 0·37 Prozent.

III. Chromeisenerz von Orsova.

1·019 g Substanz waren eingeschlossen mit 2 g Salmiak und 10 ccm Salmiaksalzsäure auf die Dauer von zehn Stunden bei

250—260° C. Die ausgeschiedene Kieselsäure wog = 0·0598 g = 5·87 Prozent und gab wie oben behandelt einen Glührückstand von 0·0070 g = 0·69 Prozent.

IV. Einzelne Chromeisensteinkriställchen (aus Chromeisensteinsand) von Maryland.

0·9826 g Mineralpulver wurden mit 2 g Salmiak und 10 ccm Salmiaksalzsäure 8—10 Stunden auf 250—260° C. erhitzt. Dieselben gaben = 0·0404 g SiO_2 = 4·11 Prozent, enthaltend 0·0120 g (= 1·22 Prozent) nichtflüchtigen Rückstand.

Ein Blick auf die Analysen I—III zeigt, daß die der abgeschiedenen Kieselsäure anhaftenden Beimengungen nicht über das durchschnittliche Maß dieser Bestimmung hinausgehen. Der bei Analyse IV verbliebene Rückstand bestand zum größten Teile aus noch unzersetztem Mineral, welchem Resultate gegenüber man aber beachten muß, daß auf das Pulvern der Substanz absichtlich keine besondere Mühe verwandt wurde, wie solches sonst bei der Chromeisensteinanalyse nach den gebräuchlichen Aufschmelzungsmethoden vorgeschrieben ist.

Zur Beurteilung der Zeitdauer der Einwirkung sind noch einige besondere Versuche erforderlich unter gleichzeitiger Berücksichtigung höherer Temperaturen, als die bereits angewandten, und schließlicher Benutzung ganz konz. Salzsäure (erschöpfende Sättigung der käuflichen konz. Säure in der Kälte durch trockenes Chlorwasserstoffgas).

Für die Praxis, da wo es sich nur um die Ermittelung des Chromgehaltes eines Chromeisenerzes handelt, kann man füglich den Gebrauch meines Platinapparates entbehren und im bloßen Glasrohr die Aufschließung vornehmen. Handelt es sich jedoch um genaue und um vollständige Analysen, so versteht sich die Aufschließung im Platinrohr von selbst, da sonst an die Erzielung brauchbarer Resultate nicht zu denken ist. Die Einwirkung der Salzsäure auf das Glas selbst ist ein von zu vielerlei Umständen abhängiger Faktor, und durch die chemische Sonderwirkung der bei den Aufschließungen entstehenden Metallchloride von Eisen, Aluminium, Chrom, Calcium u. s. f. vermehren sich die Angriffsmomente auf das Einschlußrohr in einer Weise, daß es recht schwer halten dürfte, sich auf Grund einer Reihe sogenannter blinder Versuche hin ein beruhigendes Urteil über die

Mengenverhältnisse der aus dem Glasrohr stammenden Verunreinigungen[1] zu verschaffen.

Es soll am Schluß dieses Supplementes zu jeder Silikatanalyse nicht unerwähnt bleiben, daß MITSCHERLICH a. a. O. unter den von ihm teils vollständig, teils unter Zurücklassung eines kleinen Restes durch Schwefelsäure (4:1 Gewichtsteile) direkt im zugeschmolzenen Kaliglasrohr aufgeschlossenen Mineralien auch den Chromeisenstein aufführt.

Anmerkung. Desgleichen hatte ich auch begonnen, eine weitere Reihe von Silikaten (zunächst Gesteine, saure Feldspate etc.) unter Druck durch konz. Salzsäure vollkommen aufzuschließen und mich für diesen Zweck der gewalzten MANNESMANNschen Eisenbomben[2] bedient bei gleichzeitiger Verwertung des von C. ULLMANN[3] zuerst angewandten Ätheraußendruckes und Benutzung einer von H. Dr. WALZ in Heidelberg konstruierten Kühlvorrichtung für die als Rohrverschluß vorhandene Bleidichtung. Unter solchen Versuchsbedingungen konnte ich das zugeschmolzene, den Platinzylinder enthaltende Kaliglasrohr bis auf Temperaturen[4] von 400° sicher und ungefährlich im GATTERMANNschen Röhrenofen[5] erhitzen und erzielte mit diesem ganzen System in jeder Hinsicht zufriedenstellende Resultate.

2. Durch Schwefelsäure.

Das hier Wissenswerte und Brauchbare vgl. S. 381.

Aufschließung der Silikate durch Schmelzmittel.

Vorbereitende Operationen (Gesteinsanalyse etc.).

Zur Analyse werden möglichst frische homogene Stücke des Silikates in starkes weißes Schreibpapier eingewickelt und auf einer harten Unterlage (Amboß, Stahlplatte oder -block, Sandsteinunterlage) durch einige kräftige Schläge mit dem Hammer zerkleinert, anhängende Papierreste sorgsam entfernt und die feineren Teile auf ein großes Uhrglas abgesiebt (Siebeschalen von Porzellan, blanke Drahtnetze etc.). Die kompakteren Stücke kommen nun zur Zertrümmerung in einen guten Stahlmörser (Diamantmörser), welche Manipulation mit der nötigen Vorsicht

[1] Z. anal. Chem. **33**, 299.

[2] Wovon ich zwei Stücke von entsprechend größeren Dimensionen der persönlichen Freundlichkeit des Erfinders verdanke.

[3] Chem.-Ztg. (1893) **17**, 1. Semester, 839.

[4] Durch mit Stickstoff- oder Kohlensäurefüllung versehene Quecksilberthermometer gemessen.

[5] GATTERMANNS Praxis d. organ. Chem. V. Aufl.

zu geschehen hat, damit sich dem Pulver kein Eisen beimengt. Am Ende wird alles gröbliche Gesteinspulver in einer Achatschale ziemlich fein zerrieben und als Material für die verschiedenen Bestimmungen in einem Glasstöpselglase aufbewahrt. Hiervon wägt man sich nun zur Ermittelung der Kieselsäure, der Erden und Alkalien ca. 1·25 g ab und pulvert, bis sich die Masse an den Gefäßwänden blättert und vollkommen in die Poren der Haut einreiben läßt.

Das so erhaltene Gesteinspulver wird im lufttrockenen Zustande für die einzelnen Bestimmungen verwendet. Ein zweistündiges Liegenlassen über wasserfreiem trockenem Sand ist gestattet und auch zu empfehlen; ein Trocknen über Chlorcalcium oder Schwefelsäure dagegen unrichtig, desgleichen das Trocknen bei 100° (vgl. S. 285).

Anm. 1. Die Einrichtung der Stahlmörser vgl. Fresenius 6. A. I, 48. — Um rasch für die Gesteinsanalyse ein Durchschnittsmaterial von wenigstens 30—50 g zerkleinern zu können, habe ich mir von den Fabrikwerken Knoevenagel in Linden bei Hannover einen Demantmörser von besonders großen Dimensionen herstellen lassen (Hohlzylinderweite = 36 mm bei einer Höhe von 6 cm), welcher sich außerordentlich praktisch bewährt. Man kann darin 50 g Gestein bequem in $^1/_2$ Stunde fein zerschlagen.

Anm. 2. Das Gesamtpulver ist vor jeder Entnahme einer Analysenprobe tüchtig durchzuschütteln, weil sich beim Stehen die spezifisch schwereren Teilchen mehr und mehr nach unten begeben.

Aufschließung der Silikate durch Borsäureanhydrid.[1]

Man nimmt hierzu wenigstens 1 g, höchstens 1·25 g feines Pulver. Über den Grad der Feinheit entscheidet die mehr oder minder große Aufschließbarkeit gegenüber dem Schmelzmittel (vgl. näheres bei den von S. 307 ab aufgeführten Beispielen).

Es ist hierzu in erster Linie eine absolut alkalifreie Borsäure erforderlich, welche man sich durch sorgfältiges zwei- bis dreimaliges Umkristallisieren eines guten Handelspräparates[2] herstellt. Die so gewonnene wasserhaltige Säure wird in Anteilen

[1] Vgl. Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 2822. — Zeitschrift f. anorg. Chem. **12**, 208.

[2] Noch alkalihaltige Borsäure läßt sich sehr vorteilhaft aus 2—3 proz. Salpetersäure und zum Schluß nur aus Wasser umkristallisieren. — Die großen Firmen Kahlbaum Berlin und Merck-Darmstadt liefern jetzt für die Ausführung meiner Silikatanalyse Borsäureanhydrid in Stücken und auch in Pulverform. 5—10 g eines solchen Präparates dürfen in einer gewogenen

von 3—5 g in einem größeren Platintiegel entwässert, geschmolzen und dann der Tiegel glühend heiß in kaltes Wasser gesetzt, wobei die Masse zahlreiche Risse bekommt und sich danach leicht ausschütten läßt. Man halte sich eine größere Quantität solcher plattenförmiger Sprengstücke, die sich weit besser pulvern, als größere Klumpen, in einem sogenannten Pulverglase vorrätig, welches gut schließen muß, weil das Borsäureanhydrid aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Zur Verwendung für die Analyse pulvert[1] man sich eine bestimmte Menge (15—30 g) portionenweise in einer großen Achatschale zu mehr oder weniger feinem Pulver, entsprechend den jeweiligen Aufschließungsbedingungen. Dieses Pulver wird in einem gut schließenden Glase über Chlorcalcium aufbewahrt.

Zur Aufschließung schüttet man die abgewogene Substanz in einen mittelgroßen Platintiegel von 40—65 ccm Inhalt, fügt für leicht aufschließbare Silikate die fünffache, für schwerer zersetzbare die siebenfache und speziell für Feldspat[2] die zehnfache Menge Borsäurepulver hinzu, mischt innig mit einem Glasstäbchen und erhitzt alsdann 5—10 Minuten mit einer etwas entfernt zu stellenden kleineren Flamme zur Vertreibung des vorhandenen Wassers. Nun erst erfolgt die Schmelze unter allmählicher Benutzung der vollen Gasflamme. Hierbei tritt häufig eine Blasenbildung unter starker Aufblähung ein, welche durch Zerstechung der emporstrebenden Schmelzdecke im richtigen Momente aufgehalten werden muß. Man legt zu diesem Zwecke gleich anfangs ein dickes, oben auf $^1/_3$ seiner Länge ein wenig spitzwinklig um-

Platinschale, mit Salzsäuremethylalkohol verflüchtigt, keine wägbaren Rückstände hinterlassen. — Noch nicht völlig reine wasserhaltige Borsäure kristallisiert man vorteilhaft aus 5 proz. Salpetersäure und dann noch einmal nur aus Wasser um. — Über aus Alkohol umkristallisierte Borsäure siehe das Nähere weiter unten bei der Analyse des Rubins.

[1] Wobei sich das Darüberstülpen einer hohen und engen Handmanschette als sehr praktisch empfiehlt.

[2] Der relativ schwierig aufschließbare Feldspat muß selbstverständlich möglichst fein gepulvert werden; Beuteln jedoch ist überflüssig. Man beachte, daß das Feinpulvern in den gewöhnlichen kleinen Mörsern sehr erschwert und verzögert wird, wenigstens darf man nicht mehr als $^1/_4$ g auf einmal darin pulvern. Wir benutzen nur große Mörser von 11·2—11·5 cm Diameter und 3·3—3·5 Tiefe (Pistill = 12 cm lang und 3·7 breit) und pulvern darin auf einmal 1 g in $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden so fein, daß es sich auf dem Ballen der Hand verrieben sammetweich anfühlt. Quarz pulvere man noch längere Zeit.

gebogenes und nicht über den Tiegelrand hinausreichendes Platinstäbchen bezw. einen kurzen Platinspatel mit in das Gemisch von Silikat- und Borsäurepulver hinein, faßt es zur Zeit mit einer Tiegelzange und ist jetzt im stande, den Schmelzfluß durch Stich- und Rührbewegungen zu regulieren und zu fördern.[1] Sobald die Masse ruhig zu fließen beginnt, bedeckt man von neuem den Tiegel, glüht noch einige Zeit mit gewöhnlichem Brenner und am Ende vor dem Gebläse. Die durchschnittliche Schmelzdauer beträgt 20—30 Minuten. Sie ist aber sehr abhängig von der Leichtigkeit, womit das betreffende Silikat aufgeschlossen wird, was durch ruhigen Fluß, eine gewisse Dünnflüssigkeit und Klarheit der Schmelze, öfters durch völlige Durchsichtigkeit derselben und anderes sicher festgestellt werden kann.[2]

Nach Beendigung der Aufschließung setzt man den Tiegel glühend heiß in ein mit Eiswasser[3] umgebenes Tondreieck (△) und bedeckt ihn wieder gut, um ein Herausspringen von Schmelzstückchen zu verhüten, zur absoluten Sicherheit den Deckel noch mit einem Gewichtsstück (100 g) beschwerend. So abgekühlt, läßt sich jetzt die Schmelze leicht und sehr vollständig aus dem umgekehrten Tiegel in eine sehr geräumige Platinschale[4] bringen, wobei man das Herausfallen der Sprengstücke durch Beklopfen des Tiegelbodens u. s. f. mit einem schweren Metallspatel (oder großen und breiten Hornspatel) und leises Drücken der Wände unterstützt. Hierauf bedeckt man sogleich mit einer runden Glasplatte bezw.

[1] Meist braucht man dieses Hilfsmittel nur bei Benutzung mittelgroßer Tiegel (kleine Tiegel eignen sich wenig für die Borsäureschmelze), bei dem vorher oben erwähnten Größenverhältnis von 65 ccm Inhalt ist ein Rührstab entbehrlich.

[2] Den chemischen Vorgang der Aufschließung kann man sich entweder mit der Annahme erklären, daß die Borsäure bei hoher Glühtemperatur eine stärkere Affinität als die Kieselsäure äußert und somit letztere verdrängt und ersetzt, oder auch durch eine wirkliche Entstehung von Borsilikaten, welche durch den späteren Einfluß von Wasser und Salzsäure wieder zerfallen.

[3] Man benutzt hierzu ein bis zum Rande mit Wasser und oberflächlich dicht mit Eisstücken angefülltes großes Becherglas und kann in dieses den glühend heißen Tiegel am Stativweg direkt hineinschieben (△).

[4] Oder eine tiefe Berliner Henkelschale von 800 ccm Fassung, weniger rationell eine Flachschale von 21·5 cm im Lichten und 6·5 cm Höhe. — Unserem Laboratorium steht eine Platinschale von 16 cm Weite und 8 cm Tiefe (ca. 400 g schwer) zur Verfügung, deren Benutzung allerdings große Vorteile gewährt.

Uhrschale und überschüttet mit der nötigen Menge von Salzsäuremethylalkohol (150—200 ccm), worauf man die Bedeckung wieder beiseite legt und unmittelbar auf dem Asbestdrahtnetz (großer, hoher Dreifuß) mit einem kleinen Flämmchen (am besten Mikrobrenner) unter stetem Umrühren bis zum beginnenden Kochen erhitzt. In 15—30 Minuten hat man so bei zeitweisem Ersatz der verdampften Flüssigkeit etc. die Schmelze klar gelöst, um alsdann bis auf ein kleines Volumen einzudampfen und am Schluß auf dem Wasserbade zu trocknen. Der Rückstand wird 3—4 mal unter besonderer Beachtung der Randpartien und des Rührstabes mit Zuhilfenahme einer kleinen Spritzflasche von neuem mit Salzsäuremethylester überschichtet und wiederholt eingetrocknet, um die letzten Reste noch vorhandener Borsäure zu verflüchtigen. Der im Platintiegel verbliebene, ganz unbedeutende Rest Schmelze ist rasch in etwas Salzsäuremethylester auf dem nichtkochenden Wasserbade (unter Bedeckung des Tiegels) gelöst und der Hauptflüssigkeit quantitativ zugefügt. Stellt man unter die mit Salzsäuremethylester übergossene Aufschließungsmasse in passendem Abstand ein leuchtendes, kaum fingerbreites Flämmchen, so kann man den ganzen Lösungsprozeß ruhig sich selbst überlassen, ebenso auf einem nicht bis zum Sieden erhitzten Wasserbade.

Obige Art der Zersetzung der Silikatschmelze bezeichnet eine wesentliche Vereinfachung gegenüber der früheren Auflösung derselben in verdünnter kochender Salzsäure, nachheriger Eintrocknung und Behandlung des daraus hergestellten Trockenrückstandes mit Salzsäuremethylester zur Verjagung der Borsäure.

Das Verdampfungsproblem der Borsäure hat bei der Ausarbeitung der analytischen Methode nicht geringe Schwierigkeiten bereitet und erforderte eine lange Reihe besonderer Experimente, welcher bei der Neuheit der Sache auch an dieser Stelle gedacht sein möge. Es wurde zuvörderst versucht, das Ziel durch direkte wiederholte Zusätze von Methylalkohol und konz. Salzsäure während des Verdampfens der Flüssigkeit zu erreichen, allein dieselben schlugen, obwohl in mannigfaltigster Weise modifiziert, sämtlich fehl, denn es verflüchtigten sich hierbei nur relativ geringe Mengen von der vorhandenen großen Borsäuremasse. So war ich schon auf dem Punkte angelangt, die Borsäure in der von Rosenbladt[1] angewandten Manier bei Gegen-

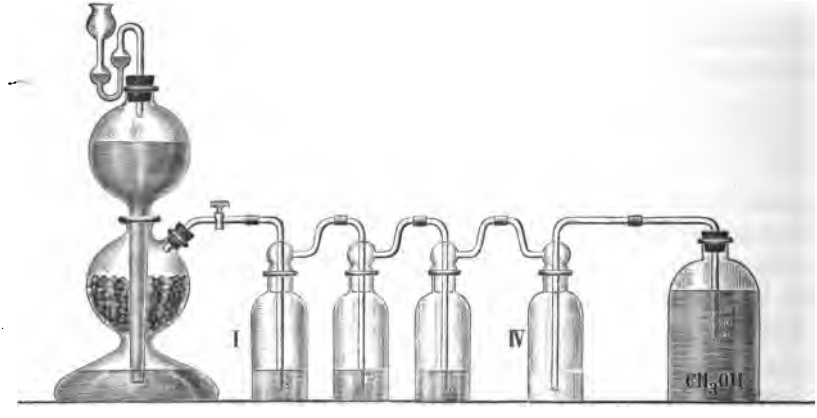
[1] Z. anal. Chem. **26**, 18. Nicht viel besser erschien die später von Gooch angewandte Salpetersäure oder Essigsäure (daselbst 364).

wart von überschüssiger Schwefelsäure zu vertreiben und eine der Hauptvereinfachungen der neuen Methode der Silikatanalyse, das ausschließliche Arbeiten in salzsaurer Lösung aufzugeben, als ich auf den glücklichen Gedanken kam, die Bildung des Borsäureesters genau nach den in der organischen Chemie üblichen Formen zu bewerkstelligen. Hierzu verfuhr ich anfänglich folgendermaßen: Man sättigt zunächst reinen Methylalkohol in der Kälte mit völlig getrocknetem Salzsäuregas und destilliert darauf dieses Produkt im Wasserbade, wobei nur der bei 66—80° C. übergehende Teil aufgefangen wird, während $^1/_5$—$^1/_6$ Volumen der Flüssigkeit zurückbleibt. Dieses Destillat erwies sich als ganz vorzüglich geeignet zur Verflüchtigung von getrockneter Borsäure. Übergießt man damit Borsäureanhydrid in einer Schale und verdampft nun, so kann man auf diese Weise große Massen davon in kürzester Zeit in die Luft jagen.[1] Man überzeuge sich jetzt von der Reinheit des für die Analyse vorliegenden Borsäureglases, indem man etwa 5 g desselben gröblich gepulvert in eine gewogene Platinschale bringt, 50 ccm Methylalkoholsalzsäure hinzugießt und dampft, event. diese Operation noch einmal wiederholt, darauf schwach glüht und wägt, wobei keine Spur Rückstand verbleiben bezw. irgendwelche Gewichtszunahme stattfinden darf. Bei der Verdampfung der Borsäure beobachtet man eine Reihe von höchst charakteristischen Erscheinungen. Überschüttet man nämlich eine größere Menge von Borsäureanhydridpulver mit nicht zuviel Methylchlorid, so tritt Erhitzung unter Aufkochen der Flüssigkeit ein. Fügt man zu dem in einer geräumigen Porzellanhenkelschale befindlichen, noch warmen Trockenrückstand der gelösten und wieder verdunsteten Silikateborsäureschmelze reichlich Methylesterchlorid, so erfolgt eine lebhafte Reaktion unter Ausstoßung dicker, schwerer Dämpfe, die alle von ihnen getroffenen, in der Nähe brennenden Flammen prachtvoll grün färben. Erhitzt man jetzt rasch auf einem Drahtnetz, so kann man in einer sehr feuchten Atmosphäre einen förmlichen Schneefall von Borsäureflocken erzeugen, und hält man den Handrücken über den entweichenden Qualm, so erscheint derselbe nach kurzer Dauer über und über bereift. Bei dem Bedecken und Stehenlassen einer solchen in Gang gesetzten Verdampfung beschlagen sich Schalen-

[1] Ähnliche Eigenschaften zeigt auch der Salzsäureäthylester, aber er wirkt erheblich träger und nicht mit der erstaunlichen Energie des Methylalkohols.

rand und Deckglas mit einem dicken Borsäurefilz, der deutlich die ungemeine Flüchtigkeit des Borsäuremethylesters schon bei gewöhnlichen Temperaturverhältnissen demonstriert.

Für die quantitative Verjagung der Borsäure behufs der Weiterführung der Analyse eignen sich vorteilhafter Platin- als Porzellanschalen, weil sich bei letzteren leichter regenerierte Borsäure auf den Rändern ablagert, was indessen nur eine geringe Unbequemlichkeit für die Praxis bedeutet. Viele Versuche mit dem wie oben gewonnenen Salzsäuremethyläther zeigten, daß derselbe beim längeren Stehen an seiner ursprünglichen Wirkungskraft einbüßt,[1] daher ist es praktischer, sich nur destillierten wasserfreien Methylalkohol vorrätig zu halten und jedesmal für die vorliegende Analyse frischen Methyläther darzustellen, und zwar wie folgt: Man gießt in eine mit eingeriebenem Röhreneinsatz versehene dünnstrahlige Spritzflasche 300 ccm Methylalkohol und leitet direkt durch das Spritzrohr unter Abkühlung 1—2 Stunden einen lebhaften Strom wasserfreies Salzsäuregas (S. 266), wodurch eine auf Borsäureanhydrid äußerst reaktive Flüssigkeit erhalten wird. Zur raschen und praktischen Darstellung von Salzsäuremethylalkohol benutze ich seit geraumer Zeit den durch Fig. 45 illustrierten Apparat.



Figur 45.

Die Flasche I enthält konz. Schwefelsäure, Flasche II sowie III etwas Methylalkohol als Waschflüssigkeit, und IV (umgekehrt aufgestellt) bleibt leer. Wünscht man ganz sicher jedes Zurücksteigen

[1] Die er übrigens wieder erhält, wenn man neuerdings eine halbe Stunde trocknes Salzsäuregas in die Flüssigkeit leitet.

von Methylalkohol zu vermeiden, so ersetzt man den Waschzylinder I durch eine von mir in die Laboratoriumspraxis schon seit langem eingeführte dreitubige WOULFFsche Flasche mit Einschliffstöpseln, deren erster das Einleitungsrohr trägt, während der mittlere ein oben und unten offenes hohes Glasrohr bildet. Diese Einrichtung hat sich für Salzsäureströme etc. ausgezeichnet bewährt.

Je nach der Natur der aufzuschließenden Silikate hat man für 500 ccm Methylalkohol 1—3 Stunden Einleitungsdauer zu rechnen. Im Mittel also über eine Stunde. Die Zersetzung der Silikatschmelze nehme man möglichst ohne Unterbrechungen vor, und fehlerhaft würde es sein, den Schaleninhalt, mit Salzsäuremethylalkohol versetzt, über Nacht stehen zu lassen, weil sich alsdann die Schalenränder äußerlich mit Borsäure umkleiden. In richtiger und geschickter Art geleitet, gelingt die Verjagung der Borsäure ganz leicht, vollkommen, rasch und glatt. Es bleibt danach nur eine, dem Analysenmaterial entsprechende, ganz geringe Menge von Salzen zurück.

Stellt man am Schluß eine farblos brennende Lampe in die Nähe des Wasserbades und veranlaßt durch Fächeln oder Blasen das Hineingelangen von Alkoholdämpfen in dieselbe, so wird man keine Grünfärbung des Flammensaumes mehr beobachten. Auch eine über den fortziehenden Dampf gehaltene Flamme bleibt ungefärbt, nur ist diese Probe gewagter im Hinblick auf die leichte Entzündlichkeit des Alkohols (bei Entflammungen augenblicklich mit einer bereit liegenden Glasschale bedecken!). Gibt man bei der ganzen Prozedur der Borsäureverjagung ordentlich acht und vergißt nicht das fleißige Rühren, so findet nicht das mindeste Stoßen der siedenden Flüssigkeit statt, was sonst und bei zu hoher Hitze des Wasserbades eintreten kann. Desgleichen bringe man vor der jedesmaligen Verdampfung alles Lösbare auch wieder in Lösung.

Die am Schluß verbleibende Salzmasse wird nunmehr nach dem völligen Trockenrühren wenigstens noch eine halbe Stunde weiter getrocknet, der Trockenrückstand mit 5 ccm konz. Salzsäure durchfeuchtet, zehn Minuten bedeckt so stehen gelassen, darauf mit 75 ccm Wasser versetzt, $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, die unlösliche Kieselsäure abfiltriert und mit kochendem Wasser, dem man anfänglich auf dem Trichter verdünnte Salzsäure zutröpfelt, gründlich ausgewaschen, bis eine auf dem

Hohlraum eines Platindeckels verdampfte Tropfprobe (1—3 Tropfen) keinen ersichtlichen Ring mehr zeigt, was nach 15—20 maligem Aufspritzen erfolgt. Das Filtrat muß aber nochmals in einer kleineren Schale eingedampft[1] und schließlich eine Stunde im Trockenschranke auf 110° erhitzt werden, um die letzten Reste von Kieselsäure daraus zu gewinnen. Die Behandlung des Trockenrückstandes ist genau die gleiche wie vorher. Die so noch isolierte Kieselsäure wird zweckmäßig auf einem zweiten Filter gesammelt. Alle erhaltene Kieselsäure besitzt stets eine mehr oder weniger mattdunkle Farbe, was in ihrer physikalischen Beschaffenheit begründet liegt; nach dem Glühen erscheint sie aber rein weiß. Man hüte sich, den Veraschungsprozeß unnütz zu beschleunigen, damit sich keine schwer verbrennliche Kohle bilden kann, welche später selbst dem Gebläsefeuer wiedersteht.

Figur 46.

Die Kieselsäure wird aber niemals absolut rein erhalten infolge der Rückbildung von in Säuren unlöslichen Tonerde- und Eisensilikat. Man durchfeuchtet sie daher mit 5—10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure, setzt alsdann reine starke Flußsäure hinzu (dem Volumen nach ca. 5—10 ccm), verrührt tüchtig mit einem dicken Platindraht und verjagt alle Flüssigkeit auf dem Wasserbade, den Rest von öliger Schwefelsäure im Nickelbecher. Schließlich wird mit kleiner Flamme schwach geglüht und danach gewogen. Selbst bei sauberster Arbeit werden Rückstände von 1—5 mg resultieren, mehr jedoch, wenn das Silikat Titansäure enthielt, welche als Eisentitanat oder als solche mehr oder weniger vollständig bei der Kieselsäure verbleibt. Dieser Rückstand ist für eine weitere Verarbeitung einstweilen aufzubewahren.

Figur 46 illustriert ein Wassergebläse, welches zur Benutzung an verschiedenen Stellen des Laboratoriums (unter dem Zugschrank und auf offenem Platze) angebracht ist und ganz vorzüglich

[1] Hier kann auch eventuell eine nochmalige Verdampfung mit Methylchlorid eingeschoben werden als eine Sicherheitsoperation, welche keine nennenswerte Zeit und Mühe kostet.

wirkt. Außerdem ist es auch billig und bereits für 10—15 Mark herstellbar. Die Einrichtung desselben ergibt sich unmittelbar aus der Zeichnung. Der Zylinder faßt über zwei Liter. Die zwei längeren Röhren brauchen nicht so tief in den Raum hineinzureichen. Vorausgesetzt ist auch ein guter Wasserdruck.

I. Die Ausführung der Kieselsäurebestimmung an einer Reihe instruktiver Beispiele erläutert.

1. Leucitbasalt. Wenigstens 1 g fein gepulvertes Mineral wird mit 3·5 g zerriebenem Borsäureanhydrid in einem mittelgroßen Platintiegel gut gemischt, anfänglich über einer kleinen Flamme, später, nachdem die Feuchtigkeit fort ist, 10—15 Minuten mit voller Flamme und zuletzt etwa 15 Minuten vor dem Gebläse[1] bis zum ruhigen Fluß geschmolzen. Die so erhaltene Schmelze ist graugrün gefärbt, jedoch nicht durchsichtig; sie wird rasch und vollkommen von Salzsäuremethylalkohol in 10—15 Minuten gelöst und höchstens eine ganz geringe Menge flockiger Kieselsäure schwimmt in der Flüssigkeit ungelöst umher.

Die vorschriftsmäßig abgeschiedene Kieselsäure[2] ist, wie oben angegeben, mit Flußsäure und Schwefelsäure zu behandeln.

2. Ein kieselsäurereiches Gestein. Zur Zersetzung werden hier 4—5 g Borsäureanhydrid in Pulverform angewandt. Die Schmelzdauer für die einfache Gasflamme beträgt 20, die vor dem Gebläse 15 Minuten. Die entstandene Schmelze ist meist fast farblos und durchsichtig, ihre Auflösung in Methylchlorid

[1] Zur Aufschließung genügte hier bereits Stuhlsches Wasserstrahlgebläse welches eine ruhige, aber nicht übermäßig heiße Gebläseflamme lieferte. Der betreffende Tiegel ruhte in einem verschiebbaren Dreieck aus starkem Platindraht und wurde stets mit senkrecht darauf treffender Flamme geglüht. Man halte mehr den unteren Teil des Tiegels in wirklicher Glut und glühe die ganze Metallfläche nur dann, wenn es sich um das Herunter- und Zusammenschmelzen der Randpartien handelt.

[2] Will man in einem Silikate versuchsweise nur den Kieselsäuregehalt desselben ermitteln bezw. eine Aufschließungsprobe anstellen, so hat man nicht unbedingt nötig, zuvor die Borsäure zu vertreiben, da sich dieselbe leicht von der Kieselsäure trennen läßt. Oder besser, man begnügt sich mit der Verjagung des größten Teiles derselben, indem man bereits den nicht völlig trocknen Eindampfrückstand zweimal mit Salzsäuremethylchlorid behandelt. Jedoch ein nochmaliges Eintrocknen des ersten Kieselsäurefiltrats u. s. f. kann man sich nicht ersparen.

währt 20 Minuten, wobei sich am Schluß derselben etwas flockige Kieselsäure abscheiden kann.

3. Grünschiefer. Derselbe liefert in 20 Minuten Glühzeit eine olivenfarbige undurchsichtige Schmelze, die sich durch verdünnte Salzsäure in zehn Minuten vollständig löst (Flockenausscheidung ganz gering).

4. Tinguaitporphyr. Derselbe liefert leicht und rasch mit 4—5 Teilen Borsäureanhydrid ein mattgrünliches durchsichtiges Glas, schnell und vollkommen löslich in Salzsäuremethylchlorid.

5. Basische Ausscheidungen aus Eläolithsyenit werden mit Leichtigkeit von Borsäure aufgeschlossen, eine trübe, rasch lösbare Schmelze ergebend. Die daraus gewonnene Kieselsäure enthielt durchschnittlich 0·25 Proz. Beimengungen an Tonerde und Eisen.

6. Diorit verhielt sich bei der Aufschließung mit Borsäure ganz ähnlich wie Basalt. Die Beimengungen der Kieselsäure betragen 0·5—0·6 Prozent und bestehen im wesentlichen aus Titansäure.

7. Eisenaluminiumgranat von Arendal. Die Mischung von Borsäure (8—10fache Menge) und Granat wird 15 Minuten mit voller Flamme und $^1/_4$ Stunde vor dem Gebläse erhitzt. Die Schmelze ist grün gefärbt und löst sich in Salzsäuremethylalkohol schnell und klar auf. Beim Verdampfen der Flüssigkeit gelatiniert die Kieselsäure.

8. Schwarzer Turmalin von Tamatave (Madagaskar). Aufgeschlossen wird das sehr feine Pulver mit der 5—6fachen Menge Borsäure. Man läßt hier das Glühen etwas länger andauern, und zwar 30—40 Minuten im ganzen. Die wenig gefärbte, fast klare Schmelze löst sich vollständig in ca. $^1/_2$ Stunde auf, von wo ab sich aus der gelben Flüssigkeit Kieselsäure auszuscheiden beginnt.

9. Feldspat. Hierzu ist absolut feines Silikatpulver erforderlich, ferner die 8—10fache Menge gut verriebenes Borsäureanhydrid, ein sorgfältiges, mehrere Minuten dauerndes Mischen und ein meist $^1/_2$ stündiges Schmelzen vor dem Trommelgebläse, bis eine absolut klare, nur Luftbläschen einschließende Schmelze resultiert. Es ist eine ganz allgemein charakteristische Eigenschaft der Feldspate, mit Borsäure völlig klare und meist farblose Gläser zu bilden. Der Lösungsprozeß in Methylchlorid nimmt durchschnittlich 20—30 Minuten Zeit in Anspruch. Der jeweilige, durch Flußsäure nicht flüchtige Rückstand der Kieselsäure beträgt selten mehr als 0·3 Prozent im Mittel.

Anmerkung. Bei der Verwendung größerer Mengen des Borsäureanhydrids zur Aufschließung ist anzuraten, einen kleinen Anteil desselben als abschließende Decke der Mischung von Silikat und Säurepulver aufzuschichten, was unter Drehen des Tiegels vom Rande aus geschieht (△).

10. Rauchquarz vom St. Gotthard. Zu derartigen Aufschließungen muß wenigstens die 10—20fache Menge Borsäure genommen werden unter Voraussetzung feinsten Pulvers und sorgfältigster Mischung. Bei einem wirklichen Überschuß an Borsäure und hinreichend langer Schmelzdauer resultieren vollkommen klare Gläser. Die Verwendung größerer Mengen an B_2O_3 fällt für die späteren Operationen nicht besonders ins Gewicht, der leichten Verjagbarkeit des Materials wegen; man braucht hierzu nur etwas mehr Methylchlorid. Selbstverständlich wird aber für solche Fälle die höchste Reinheit der Borsäure vorausgesetzt. — Die auf dem Filter gesammelte Kieselsäure ist flockig und nimmt das vielfache Volumen des ursprünglichen Materials ein als ein Beweis ihres chemisch veränderten Zustandes.

Anm. 1. Sehr stark eisenhaltige Silikate wie Hornblenden etc. bedürfen ebenfalls größere Mengen von B_2O_3 zur Aufschließung, langes kräftiges Schmelzen und öfteres Umrühren dabei.

Anm. 2. Außer den oben aufgeführten Silikaten wurden noch Granit, Gneis, Syenit, Grünschiefer, Hornschiefer, Pyroxenquarzporphyr, Granaten, welche durch Zusammenschmelzen ihres Pulvers vor dem Gebläse nicht aufschließbar sind, Sphen, Titaneisenerze etc. mit vollem Erfolg aufgeschlossen.

Anm. 3. Mit Herrn Dr. K. Pfeil habe ich die Borsäuremethode desgleichen auf die Aufschließung von natürlichen Oxyden, wie Rutil, Brookit, Rubin, Saphir, Spinell und Pleonast ausgedehnt, und zwar stets mit positiven Resultaten. Nur der Chromeisenstein hat bislang als einzige Ausnahme versagt und werden die Versuche damit noch fortgesetzt.

Anm. 4. Ich möchte hier am Schluß noch darauf hingewiesen haben, daß man durch Auflösen von unreinem geschmolzenen B_2O_3 in kochendem Alkohol (Rundkolben mit Rückflußkühler) und späterem Auskristallisierenlassen völlig reine, nur wenig wasserhaltige Borsäure darstellen kann. Die besten Ausbeuten erzielt man durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Chloroform. Diese Borsäure ist in der Form eines feinen und weichen Materials direkt verwendbar.

Bestimmung von Fe, Al, Ca, Mg, K und Na.

Die Filtrate von der Kieselsäure werden auf ca. 150—200 ccm eingedampft. in einem großen Becherglase zum Kochen erhitzt, vom Feuer hinweggenommen und mit reinem kohlensäurefreiem

Ammoniak in geringem Überschuß gefällt.[1] War in der Flüssigkeit noch Eisenoxydul zugegen, so oxydiert man dasselbe vor der Ammonfällung mit Wasserstoffhyperoxyd, oder mit etwas Bromwasser bezw. Salpetersäure (kochen). Nur hüte man sich, von der letzteren irgendwie größere Mengen zuzufügen, damit später bei der Verjagung der Ammonsalze die dazu dienende Platinschale nicht unnötig angegriffen wird (S. 321).

Um zu prüfen, ob Ammoniak im Überschuß vorhanden war, darf die über der Flüssigkeit stehende Luft nur durch Fächeln mit der Hand, nicht durch Blasen mit dem Munde entfernt werden, weil letzteres, d. h. der Kohlensäuregehalt der ausgeatmeten Luft, das Mitausfallen von Kalk verursachen kann.

Der gelatinöse Ammoniakniederschlag, welcher Tonerde, Eisenoxyd und Titansäure enthält, wird unmittelbar auf zwei große Filter gebracht und ohne Anwendung der Luftpumpe mit kochendem Wasser sorgfältig gewaschen. Den Niederschlag abzusaugen, ist nicht anzuraten, da sich dabei in demselben Kanäle bilden, durch welche das Wasser ohne richtig auszuwaschen rasch abläuft, und ferner auch die hindurchgezogene kohlensäurehaltige Luft den Kalk teilweise mitfällt, während so der Niederschlag viel wirksamer gereinigt werden kann, besonders wenn man dafür Sorge trägt, denselben durch den Spritzflaschenstrahl beim jedesmaligen Erneuern des abgeflossenen Wassers etwas aufzurühren. Da die erste Ammoniakfällung stets etwas Kalk, Magnesia und auch Alkalien mitreißt, muß sie noch einmal gelöst und wiederum gefällt werden. Zu diesem Zwecke werden die Filter mit dem Niederschlage nacheinander auf einem großen Uhrglase ausgebreitet, der größte Teil desselben in das vorher benutzte Becherglas abgeklatscht und heruntergespritzt, die anhängenden Reste des mittels heißer verdünnter Salzsäure 1:1 (im Reagensglas aufgekocht) gelöst und die Filter tüchtig ausgewaschen. Die mitgerissenen Filterteilchen, welche späterhin das Filtrieren erschweren, können durch Erwärmen der Flüssigkeit, welcher zur vollständigen Lösung des Niederschlags noch genügend Salzsäure hinzugefügt worden war, zum Absitzen gebracht und durch Abfiltrieren entfernt werden. Dieses Filtrat wird, wenn nötig, von neuem etwas eingedampft und nochmals heiß mit Ammoniak gefällt. Meist dürfte man sich indessen die Filtration der Papierfäserchen

[1] Siehe N. Jahrb. f. Min. 1888, Bd. I, 196.

ersparen und die unmittelbare Ausfällung der salzsauren Lösung mit Ammon vorziehen.

Allein jetzt wird die Fällung nicht sofort abfiltriert, sondern, namentlich wenn größere Mengen Magnesia vorhanden sind, die Flüssigkeit mit dem Niederschlage zur Zerlegung entstandener Magnesiumaluminate[1] noch 5—10 Minuten im Kochen erhalten, wobei man darauf zu achten hat, daß immer Ammoniak in geringem Überschuß vorhanden ist. Nach dem Filtrieren (zwei geräumige Filter) und vollständigem Auswaschen werden die Niederschläge bei 90—95° recht gut getrocknet.

Die weitere Behandlung der Ammonfällung ist eine verschiedene, je nachdem Phosphorsäure in dem Silikat vorkommt oder nicht.

Trennung von Tonerde, Eisenoxyd und Titansäure (unter Berücksichtigung geringer Beimengungen an Phosphorsäure, Magnesia und Kalk).

Zu diesem Zwecke erwärmt man zunächst den bei der Verflüchtigung der Kieselsäure mit Flußsäure (vgl. die Beispiele S. 203 u. s. f.) erhaltenen Rückstand von Eisentitanat etc. mit einem Gemisch von Flußsäure und verdünnter Schwefelsäure (5—10 Tropfen), verdampft auf dem Wasserbade und raucht danach die überschüssige Schwefelsäure im Nickelbecher fort (aber nicht glühen!). Dieser Rückstand läßt sich unter Zuhilfenahme einiger Tropfen Salzsäure, einer Federbürste u. s. f. quantitativ in einen Silbertiegel[2] überführen, worauf neuerdings getrocknet wird. Nunmehr verascht man den getrockneten Ammoniakniederschlag in dem Silbertiegel selbst (die Filter vorteilhaft gesondert) und trägt Sorge, daß man nicht länger als gerade nötig und auch niemals stark glüht. Nach dem Erkalten schüttet man 6—8 g chemisch reines Natron[3] in den Tiegel, erhitzt so-

[1] Vgl. A. Knop, Beiträge zur Kenntnis einiger Glieder der Glimmerfamilie. Zeitschr. f. Krist. 1887. XII, 592.

[2] Der von mir zur Natronschmelze benutzte Silbertiegel hat einen Inhalt von 65 ccm bei 5·2 cm Höhe, 4·5 cm Diameter und einem Gesamtgewicht (mit Deckel) von 171 g. Derartig starkwandige Tiegel gewähren den Vorteil jahrelanger Brauchbarkeit, während die üblichen dünnwandigen Exemplare schon nach kurzer Zeit für schmelzendes Natron durchlässig sind.

[3] Man rechnet ungefähr die 20fache Menge Natron auf das vorliegende

lange äußerst gelinde (zollhohe Flamme), bis alles Spritzeln der Schmelze (Wasserdampf) aufgehört hat und die Masse ruhig fließt, worauf allmählich stärker geglüht wird[1] und am Ende zehn Minuten mit der vollen Gasflamme, so daß das Natron etwas dampft. Man schüttelt die Flüssigkeit einige Male um, damit alle Teilchen des Niederschlags an der Reaktion teilnehmen können. Nach Entfernung des Deckels[2] läßt man erkalten, stellt die Schmelze in eine große Porzellanhenkelschale, füllt alsdann den Tiegel mit heißem Wasser an und löst unter gutem Umrühren mit einem Glasstabe, was rasch vor sich geht. Die Lösung von Natriumaluminat, sowie das rückständige Eisenoxyd ist hierauf in geschickter Art in die Porzellanschale zu bringen △ und die letzte Spur von festsitzendem Oxyd (nach Entfernung aller Tonerdelösung!) unter Zuhilfenahme von ein paar Tropfen verdünnter Salzsäure u. s. f. hinzuzufügen. Man verdünnt alsdann mit kochendem Wasser wenigstens auf 300 ccm, weil sonst die zu starke Natronlauge die Zellulose aufweicht und dadurch die Poren verstopft, und gießt die geklärte Flüssigkeit durch ein geräumiges Filter, den Niederschlag selbst mehrere Male mit heißem Wasser dekantierend.

Das nachfolgende Auswaschen mit kochendem Wasser allzu lange fortzusetzen, ist nicht ratsam, da sonst leicht Teilchen des Niederschlags mit durch das Filter gehen. Ist das Tonerdefiltrat grünlich gefärbt, so sind noch Spuren von Mangan zugegen (mangansaures Natrium). Bei dem Stehen dieser Lösung tritt eine Reduktion des letzteren zu Manganoxyd ein. Zusammen mit in der Flüssigkeit umherschwimmenden Papierschleimflöckchen (der Veranlassung der Manganausscheidung) kann dieser Niederschlag leicht mit Eisenoxyd verwechselt werden. Man sammle

---

Oxydgemisch. Chemisch reines Natron aus metallischem Natrium liefern jetzt Firmen wie Kahlbaum (Berlin), Merck (Darmstadt), Königswarter und Ebell (Linden bei Hannover) und andere in untadelhafter Qualität.

[1] Wobei abermaliges Spritzeln durch chemisch gebildetes Wasser eintritt: $2\,NaOH + Al_2O_3 = \underbrace{2\,AlO_2Na}_{\text{Natriumaluminat}} + H_2O$.

[2] Mitunter klemmen sich die Deckel so fest, daß man sie nur schwierig abheben kann. In solchen Fällen faßt man den Deckelrand mit einer kräftigen Tiegelzange und führt mit einer zweiten elastische Schläge gegen entferntere untere Tiegelrandstellen, was meist mit Erfolg begleitet ist. Klemmt sich ein Deckel zu stark ein, so muß er umgedreht auf den Tiegel gelegt werden.

ihn auf einem kleinen Filterchen und bestimme seine Menge gesondert oder später zusammen mit dem in der Lösung verbliebenen Mangan.

Da das zurückgehaltene Eisenoxyd etwas alkalihaltig bleibt, muß es auf dem Filter noch einmal in heißer verdünnter Salzsäure gelöst und gut ausgewaschen werden. Das Filtrat ist heiß mit Ammoniak in geringem Überschuß zu fällen, der Niederschlag ohne Verzug auf ein oder bei irgend größeren Mengen auf zwei Filter zu verteilen und mit heißem Wasser auszuwaschen, bis das ablaufende Waschwasser nach dem Ansäuern mit Salpetersäure keine Chlorreaktion mehr zeigt, weil sonst bei dem nachherigen Veraschen durch Wechselzersetzung leicht flüchtiges Eisenchlorid entstehen kann. Es ist immer empfehlenswert, solche flockig voluminöse Niederschläge, wie Eisen- und Aluminiumtrihydroxyd auf zwei Filtern zu sammeln, wo sie rascher auswaschbar sind, während sie auf einem Filter, besonders bei sehr großen Mengen, zumal beim Absaugen mittels der Luftpumpe, leicht schleimig werden und dann mit durchs Filter gehen. Die Eisenfilter werden hierauf im Platintiegel entsprechend getrocknet (Nickelbecher) oder auch naß verascht, das Oxyd einige Zeit geglüht (am Ende kräftig) und als Fe_2O_3 gewogen.

Eine Bildung kleiner Mengen von Eisenoxyduloxyd beobachtet man höchst selten. Vermutet man dieselben, so durchtränkt man alles mit einigen Tropfen starker Salpetersäure, trocknet, glüht nochmals und vergewissert sich der Gewichtskonstanz. Die Natriumaluminatlösung wird unter tüchtigem Umrühren mit Salzsäure kräftig angesäuert,[1] wobei zunächst ein Punkt völliger Trübung durch ausgeschiedenes Aluminiumhydroxyd eintritt und am Ende schwaches Brausen der jetzt erst entweichenden Kohlensäure. Es ist hierbei darauf zu achten, daß die Lösung stark sauer werde, damit sich bei dem späteren Ammoniakzusatz genügend Chlorammonium bilden kann; im anderen Falle wäre es notwendig, vor der Fällung etwas Chlorammoniumlösung hinzuzufügen. Die abgeschiedene Tonerde wird auf zwei Filtern gesammelt, ausgewaschen, wieder in Salzsäure gelöst (wie früher zusammen mit Eisentrihydroxyd) und noch einmal mit Ammoniak gefällt. Das zweimalige Fällen erscheint für ein genaues wissen-

[1] Einzelne Analytiker fällen die Tonerde direkt aus der alkalischen Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in der Wärme.

schaftliches Arbeiten immerhin notwendig, da das Tonerdehydrat nicht unerhebliche Mengen Alkalisalze mitreißt und festhält. Nach sorgfältigem Auswaschen (bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, vgl. bei Fe_2O_3) des Niederschlags werden die beiden Filter einige Zeit im Luftbad getrocknet und hierauf im Platintiegel noch etwas feucht verascht, fünf Minuten vor dem Gebläse geglüht und das Aluminiumtrioxyd gewogen. Da die geglühte Tonerde leicht Wasser anzieht, so daß schon während des Wägens eine fortgesetzte Gewichtszunahme stattfinden kann, tut man gut, das Gewicht erst annähernd bis auf ein Milligramm festzustellen, dann noch einmal kurze Zeit zu glühen (Platintiegel), im Natronkalkrohr-Exsikkator (S. 2) erkalten zu lassen und nun möglichst rasch die letzte Genauwägung auszuführen.

Die durch die Natronschmelze von Eisen getrennte Tonerde enthält auch alle Phosphorsäure (zuerst als Natriumphosphat gelöst und später mit Ammoniak als Al-Phosphat mitgefällt). Um sie hierorts zu bestimmen, gibt man alles Oxyd in einen großen Achatmörser, pulvert es behutsam unter möglichster Vermeidung von Substanzverlust, bringt das feine Pulver in einen gewogenen Platintiegel und wägt (nach dem Ausglühen) die noch vorhandene Menge, um diese nunmehr in einem Bechergläschen genügend lang mit verdünnter Salpetersäure (1:2) bei Wasserbadtemperatur zu erhitzen, worauf man filtriert (doppeltes Filter) und die in Lösung gegangene H_3PO_4 nach der Molybdänmethode bestimmt (S. 364). Das Filtrat des phosphormolybdänsauren Ammonniederschlags kann man eintrocknen, den Rückstand mit sehr verdünnter Salpetersäure 1:6 digerieren (S. 369) und filtrieren, um alsdann letztere saure Lösung auf Kalk zu untersuchen, indem man sie deutlich ammoniakalisch macht und mit Ammonoxalat fällt (S. 27). Das Filtrat des Calciumoxalates ist eventuell noch auf Spuren von Magnesium nach S. 13 zu prüfen. Die beiden letzteren Bestimmungen von Ca und Mg haben aber nur bei subtilster Arbeit den ihnen nicht ganz abzusprechenden analytischen Ergänzungswert.

Endlich hat man zu erwägen, daß das die Tonerde enthaltende allererste Eisenfiltrat der Natronschmelze noch eine geringe, zur Analyse gehörende Menge Kieselsäure enthalten kann. In diesem Falle muß man die mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit eintrocknen und gerade so wie auf S. 283 behandeln. Aber auch diese Bestimmung hat nur bedingungsweise Gültigkeit, da eine

so isolierte Quantität Kieselsäure ebensowohl aus den Reagentien, wie aus den Gefäßen stammen kann.

Anm. 1. Die Natronschmelze ist der außerdem gebräuchlichen Methode mittelst heißer konz. Kalilauge, in einer Platinschale wie die Trennung von Zink und Nickel ausgeführt (S. 44), vorzuziehen, da Kalihydrat nur selten rein im Handel vorkommt und dessen Selbstreinigung durch Lösen in Alkohol, Verdampfen des alkoholischen Filtrats und Schmelzen des Rückstandes in einer Silberschale zu den recht umständlichen und zeitraubenden Operationen gehört (S. 312).

Übrigens steht zu erwarten, daß sich starke Natronlauge bei sauberer Arbeit gleichgut wie Kalilösung zu einer brauchbaren Trennung von Eisen und Tonerde eignen dürfte.

Bei gleichzeitigem Vorhandensein von Titan, Zirkon etc. ist aber das Schmelzverfahren das allein richtige. Der Vorzug der Natronschmelze besteht im wesentlichen darin, daß gerade durch sie das Eisenoxyd in einem zum Teil kristallinischen Zustand (lebhaftes Flimmern desselben in der heißen Schmelze!) übergeht und nunmehr absolut unlöslich in viel überschüssiger Alkalilauge ist, was man von den Eisentrihydroxyd entschieden nicht behaupten kann. Will man ganz genaue Werte erzielen, so muß man auch über ein wirklich eisenfreies Natronpräparat verfügen, oder dessen Eisen- bezw. Nickelmenge in einer Durchschnittsprobe feststellen. Ein kleines Plus an Eisen bei einem entsprechenden Minus von Tonerde gestattet keinen Schluß auf eine Verunreinigung des Eisenoxyds durch Tonerde, denn 1 mg Eisenoxyd ist nur zu leicht von außen eingeschleppt, während andererseits 1 mg Tonerde bei den Auswaschoperationen nicht minder leicht verloren geht. Selbst die subtilsten Proben haben mir niemals Tonerdespuren im Eisenoxyd ergeben. Außerdem werden die Platinschalen durch konz. heiße Kali- und Natronlauge ersichtlich korrodiert und zeigen danach die schönsten Ätzfiguren. Die Feststellung des wahren Grundes derartiger in den Grenzen von 0·1—0·2 Prozent verlaufender Analysenfehler, gehört in das umfangreiche Gebiet der Präzisionsexperimente, welche enorme Mühe und Zeit beanspruchen und für die darauf verwandte Geschicklichkeit und Arbeit nur selten lohnen. Die Ausführung guter und komplizierter Gesteinsanalysen etc. ist wohl nur Sache des eigentlichen Chemikers und gelingt nicht immer den Vertretern der Nebenfächer.

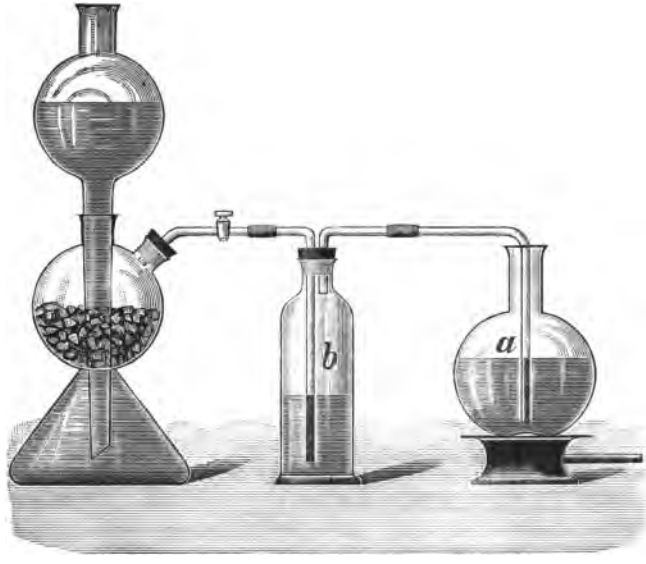
Anm. 2. Das bei der Natronschmelze isolierte, abfiltrierte, ausgewaschene und hartnäckig Spuren von Natron zurückhaltende Eisenoxyd ist vorteilhaft in warmer Salzsäure (1:2) zu lösen, was direkt auf dem Filter geschehen kann (leichtlösliches, aufgeschlossenes Eisenoxyd!). Gleichzeitig befreit man es dadurch auch von beigemengten Silberspuren. Die erhaltene Eisenchloridlösung setzt bei dem Erkalten mitunter kleine weiße Pünktchen an den Gefäßwänden ab; eine nähere frühere Untersuchung enthüllte sie als Chlorsilber, das sich also in kochendem Eisenchlorid etwas löst. Es ist daher anzuraten, das Eisen mit einem tüchtigen Überschuß von Ammon zu fällen, um so eine eventuelle Verunreinigung desselben mit Silber zu verhüten. Das ammoniakalische Eisenfiltrat hat man auf alle Fälle entsprechend einzudampfen (50 ccm) und danach mit Ammon und Natriumphosphat auf

Magnesia zu prüfen. Bei Basaltanalysen tritt letztere oft in größerer Menge noch auf, bei magnesiaarmen Gesteinen nur selten, indessen können Spuren davon immer vorhanden sein (nach zwölfstündigem Stehenlassen der Probe ist Kristallbeschlag an den Gefäßwänden zu beobachten).

Bei dem Eisenoxyd kann sich noch Titansäure und Zirkonerde befinden. Um diese besonders in den Gesteinen häufig vorkommenden seltenen Metalle abzuscheiden, übergießt man das gewogene starkgeglühte Eisenoxyd mit konz. HCl und erwärmt bedeckt so lange auf dem Wasserbade, bis ein unlöslicher Rückstand rein weiß erscheint, worauf verdünnt, abfiltriert und ausgewaschen wird (kleines Filter). Man verascht jetzt Filter nebst Inhalt in einem mittelgroßen Platintiegel, wägt, gibt sodann 4—5 g trocknes saures, schwefelsaures Natron (oder Hydrokaliumsulfat) hinzu, erhitzt eine Zeitlang kräftig im Nickelbecher und am Ende mit freier Flamme. Dieselbe, zunächst zollhoch, darf aber nur ganz allmählich dem Tiegel genähert werden, um Verluste durch Spritzen zu vermeiden. Außerdem stelle man einen sehr langen und dicken Platindraht zum Umrühren und Herabstoßen seitlich hängenbleibender Partikelchen in die Schmelze, bedecke manchmal wieder und beobachte durch den bleibenden Zwischenraum, ob die Masse ins Schäumen gerät, um dann sofort die Flamme momentan beiseite zu stellen und den Deckel umgekehrt auf ein bereitstehendes umgestülptes Becherglas zu legen. Bei mittelhoher Flamme lasse man so die Schmelze mehrmals bis zur Tiegelmitte emporsteigen und unterbreche jedesmal wie oben angegeben wurde. Erscheint bei ruhigem Fluß die ganze Masse völlig klar (nach $^1/_2$—1 Stunde Schmelzdauer), so löscht man die Flamme, bläst kalte Luft gegen den Tiegelboden, legt den Deckel in die Mitte eines großen Becherglases und läßt die sich leicht durch schwachen Druck ablösende Schmelze darauf fallen, gibt den Tiegel ebenfalls hinzu und übergießt alles mit 250—300 ccm kaltem Wasser. Sobald nach mehreren Stunden völlige Lösung erfolgt ist, entfernt man Tiegel und Deckel △, filtriert von einer Spur Kieselsäure[1] ab, und zwar direkt über dem litergroßen kurzhalsigen Kolben *a* (Figur 47) und kocht nunmehr $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde in einem lebhaften, durch Wasser (*b*) gewaschenen Kohlensäurestrome, wobei sich die Titansäure als feines weißes Pulver abscheidet, während Zirkon gelöst bleibt. Man filtriert jetzt auf

[1] Die hier nur als Verunreinigung aus den Reagentien (Ammonfällung im Becherglase etc.) herrühren kann.

einem geräumigen Filter möglichst heiß, gießt bei anfänglichem Trübedurchlaufen das Filtrat solange zurück, bis es völlig klar erscheint, wäscht mit heißem Wasser aus und verascht im Platintiegel = weiße TiO_2. Die vom Glase vermittelst einer kräftigen Federfahne nicht mechanisch entfernbaren festen Belege lassen sich noch gewinnen, wenn man neuerdings heißes Wasser und



Figur 47.

etwas Natronlauge in den Kolben schüttet und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Man säuert nun mit Essigsäure an und vereinigt den in schillernden Filtern sich loslösenden Rest mit der ersten Abfiltration.

Das Filtrat von der Titansäure wird nach dem Einengen auf 100—150 ccm kochendheiß mit Ammon gefällt = Zirkonerde + Thorerde (siehe deren Trennung S. 430) und weitere in kleinsten Mengen schwer zu charakterisierende und noch nicht trennbare seltene Erden, welche ich bei verschiedenen Gesteinsanalysen antraf und vorläufig als X bezeichnete.

Liegen größere Titansäuremengen vor, so muß die im Kohlensäurestrome gefällte Titansäure wiederum mit $HNaSO_4$ aufgeschmolzen und ausgekocht werden, da sie gern Zirkonerde mitreißt. Oder man nimmt eine nochmalige Trennung von Titan-

säure und Zirkonerde in essigsaurer Lösung nach STREIT und FRANZ[1] vor.

Dasselbe gilt für eine titanhaltig gebliebene Zirkonerde, da aus einem Doppelsalz von Titanzirkon durch Kochen nicht vollständig alle Titansäure fällt.

Anmerkung. Unter Umständen kann auch der gesamte Niederschlag an Eisen und Titan (nach der Natronschmelze) mit Hydrokaliumsulfat aufgeschlossen und in obigem Sinne getrennt werden. Alsdann ist die spätere wässerige, in der Kälte hergellte Lösung vor der Ausfällung der TiO_2 im CO_2-Strome durch Einleiten von H_2S-Gas zu reduzieren. Bei sorgfältiger Arbeit genügt eine einmalige Ausfällung der Titansäure; erscheint sie aber nach dem Glühen rötlich gefärbt, so hat man die Aufschmelzung noch einmal vorzunehmen. Vorausgesetzt bei dieser Trennungsmethode wird nur die alleinige Gegenwart von Titan. Das Filtrat ist nach entsprechender Konzentration und Oxydation mit Ammoniak zu fällen, diese Fällung des Eisens jedoch zu wiederholen.

Die gesamten Filtrate von Fe_2O_3, Al_2O_3 und TiO_2 (S. 310), welche noch den Kalk, die Magnesia, die fixen Alkalien und außerdem Mangan, das durch Ammoniak bei Gegenwart von Chlorammonium nicht fällbar war, enthalten, werden nach ganz schwachem Ansäuern mit Essigsäure (Lackmuspapierprobe) auf ein mäßiges Volumen (150—200 ccm) eingedampft, zum Kochen erhitzt und mit 10—15 ccm einer siedenden konz. Lösung von Ammoniumoxalat[2] gefällt. Bei geringem Kalkgehalt bleibt die Lösung anfangs klar und scheidet erst nach längerem Stehen Calciumoxalat ab. Dasselbe wird absitzen gelassen und die darüberstehende Flüssigkeit mit einem Tropfen Ammonoxalat geprüft, ob alles ausgefällt. Ist dies der Fall, so läßt man abkühlen und kann nach etwa 4—6 Stunden filtrieren. Der magnesia- und alkalihaltige Niederschlag wird mit heißem Wasser ausgewaschen und auf dem Filter wieder in verdünnter Salzsäure gelöst. Die ablaufende salzsaure Lösung des oxalsauren Kalkes wird in dem zur Kalkfällung selbst angewandten Becherglase aufgefangen und das Filter mit heißem Wasser gut ausgewaschen. Das Filtrat wird nun zum Kochen erhitzt, 5 ccm konz. Ammoniumoxalatlösung hinzugegeben und der Kalk durch vorsichtigen Zusatz von heißem Ammoniak gefällt und wie oben behandelt. Nach 2—4 Stunden wird das Calcium-

[1] Journ. f. prakt. Chem. **108**, 65.

[2] Man benutzt hierzu am allersichersten eine reine Oxalsäure (s. S. 27), wägt sich entsprechend der zu erwartenden Kalkmenge 0·25—1 g ab, löst in 10 ccm Wasser und macht mit Ammoniak schwach alkalisch.

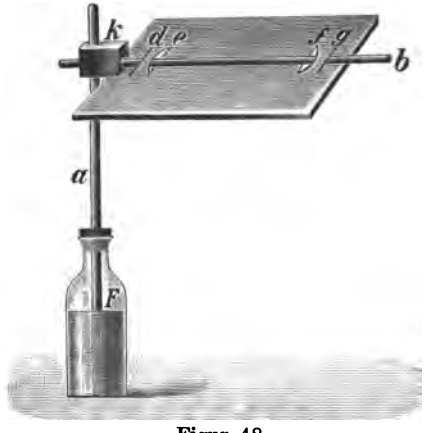
oxalat abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, im Platintiegel verascht, schließlich vor dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht und als CaO gewogen (vgl. S. 27). Erscheint der Kalk rein weiß, so ist er als manganfrei anzusehen; zeigt er sich jedoch mehr oder minder braun gefärbt, so deutet das auf die Anwesenheit von Mangan. Alsdann wird das Calciumoxyd in verdünnter Essigsäure gelöst, wobei ein Teil Mn_3O_4 zurückbleibt, den man abfiltriert, während ein anderer Teil sich in der Lösung befindet, aus welcher er nach Verdünnung auf ca. 75 ccm Volumen durch Zusatz von etwas Bromwasser und unbedecktes Erwärmen auf dem H_2O-Bade wieder herausgefällt wird, um ihn mit der ersten schon gesammelten kleinen Manganmenge zu vereinigen. Da aber der Mn-Niederschlag Kalk mitreißt, so löst man wieder auf dem Filter mit Salzsäure + Wasserstoffsuperoxyd und fällt endgültig in einer ammoniakalischen Lösung von H_2O_2 (S. 52). Auch kann man das nicht von Essigsäure gelöste Mangan unabfiltriert lassen und zu der Manganfällung durch Brom nehmen u. s. f.

Anm. 1. Die Fällung der Sesquioxyde mit Ammon nach den früheren Vorschriften: heiße Lösung, Vermeidung eines unnötigen Überschusses und vollständige Vertreibung des letzteren durch offenes Erhitzen auf dem Wasserbade, der Asbestplatte etc. (nicht kochen) leidet an den folgenden Mängeln. Erstens wird durch das längere Erwärmen der Niederschlag schlechter filtrierbar, so daß man zum Auswaschen die doppelte und mehrfache Zeit braucht, zweitens zieht er Kohlensäure an und reißt dadurch Calciumkarbonat mit nieder und drittens säuert sich die Flüssigkeit infolge der Dissoziation des Ammoniumchlorids wieder etwas an, so daß man gerade das Gegenteil von dem, was man verhüten wollte, erreicht: die Lösung von Tonerdespuren. Bei reichlicher Gegenwart von Ammonsalz löst ein wässeriger Überschuß von Ammon kein Aluminium auf und man hat jetzt den angenehmen Vorteil einer raschen Filtration. Wenn mitunter bei dem Einengen der essigsauren Filtrate von neuem einige hellgefärbte Flocken erscheinen, so kann dies bei der Gesteinsanalyse auch mit der Gegenwart von Phosphaten, eventuell seltenen Erden, wie Titansäure, Zirkonerde etc. zusammenhängen, deren verschiedene Gemische mit anderen Basen merkwürdige chemische Anomalien aufweisen. Bei der zweiten unumgänglich notwendigen Ammonfällung löst man die mitgerissene Magnesia durch Kochen (S. 310), ohne den Überschuß des Reagens dabei völlig zu verjagen. Hier kommt eine Mitfällung von Calciumkarbonat in Wegfall, weil Spuren von Kalk durch die Ammonsalze in Lösung gehalten werden, während nur die Filtrierfähigkeit des Niederschlags etwas durch das Sieden leidet.

Die Fällung von Eisen und Tonerde in essigsaurer Lösung mit Ammonacetat (Borsäureaufschließung) oder essigsaurem Natron (Sodaaufschließung) hat mir fortgesetzt so schlechte Erfahrungen (Verstopfung der Filterporen, Durchlaufen und Wiederauflösungen von Eisen- und Aluminiumspuren, unvollständiges Fällen der Tonerde) eingebracht, daß ich sie nie mehr benutze.

Anm. 2. Sind größere Mengen von Kalk und Magnesia zu trennen, so kann sich dem Calciumoxalat leicht Magnesia beimengen, namentlich wenn man die Unvorsichtigkeit begeht, den Niederschlag des besseren Absetzens halber längere Zeit auf dem Wasserbade stehen zu lassen, daher ist auch von diesem Gesichtspunkte aus die Fällung zu wiederholen. Man merke sich vor allem, die vorschriftsmäßig ausgeführte Calciumoxalatfällung sofort vom Feuer zu nehmen und zum Erkalten beiseite zu stellen.

Das Filtrat wird nun in einer Platinschale oder einer geräumigen dünnwandigen Porzellanschale eingedampft und zuletzt unter fortwährendem Umrühren mit einem Spatel oder Glasstabe zur Trockne gebracht. Die an dem Rührstabe hängen gebliebenen Salzteilchen werden mit Hilfe eines starken Platindrahtes entfernt und darauf Stab und Draht mit einigen Tropfen heißen Wassers abgespült △. Nachdem auch dieses Wasser wieder verdampft ist, wird die Schale zur Entfernung der letzten Spuren Wasser und Säure erst noch längere Zeit auf dem Wasserbade und schließlich einige Stunden auf einem offenen Luftbade[1] getrocknet, worauf man unter einem gut ziehenden Abzuge die Ammonsalze verjagen darf. Es gelingt dies am besten mittelst eines Fletschersiebbrenners, nur bedeckt mit einem großen Asbestdrahtnetz. Ob die letzten Spuren von Ammonsalzen völlig vertrieben sind, erkennt man, wenn man die Schale auf einen hohen Dreifuß, der ein stabiles großes



Figur 48.

[1] Im hiesigen Laboratorium sind hierzu große, aber relativ niedrige Nickelbecher im Gebrauch. — Als Staubschirm hat sich uns die folgende praktische Form (Figur 48) sehr bewährt. in einem großen, mit Sand oder Eisenfeile beschwerten sogenannten Pulverglase (für 1 Kilo Präparat) *F* befindet sich eingekorkt ein starker Glasstab *a*, am oberen Ende durch den Kork *k* gehend, welcher seinerseits noch einen zweiten ebenfalls langen aber dünneren Stab *b* trägt. Über letzteren wird vermittelst der Spalte *d*, *e*, *f*, *g* ein Stück weiße Zeichenpappe geschoben, die sich unterhalb des Glasstabes in einem tiefen Korkeinschnitt horizontal hält. Bei Abrauchungen von Flußsäure auf dem Wasserbade u. s. f. sind die Glasstäbe *a* und *b* durch saubere Holzstäbe ersetzt.

Nickeldrahtnetz trägt, setzt und mit einer Langflamme rotieren derhitzt. Treten keine Dämpfe mehr auf, so war die Operation vollendet.

Schließt die rückständige Ammonsalzmasse mutmaßlich viel Nitrat ein, so benutzt man zum Verjagen ersterer vorteilhafter (des freiwerdenden Chlors wegen) eine Berliner Rundschale als Platin (vgl. S. 310).

Ferner hat man zu bedenken, daß die Alkalien als Chloride zugegen sind, unter welcher Bedingung jedes starke Glühen zu unterlassen ist (S. 30), besonders bei Benutzung einer Platinschale.

Der Glührückstand wird in wenig Wasser und verdünnter Salzsäure gelöst, um von Verunreinigungen (Kieselsäure, Kohle, Platin etc.) abzufiltrieren, und die klare Flüssigkeit in einer nicht zu kleinen tiefen, dünnwandigen Porzellanschale scharf eingetrocknet. Nun nimmt man in einer geringen Menge Wasser (5—10 ccm) auf, fügt eine Messerspitze reines rückstandlos verdampfbares Quecksilberoxyd hinzu und trocknet neuerdings ein unter 3—4 maliger Wiederholung der Operation, damit sich möglichst vollständig die folgende Reaktion

$$MgCl_2 + HgO = MgO + HgCl_2$$

vollzieht. Danach trocknet man noch einige Zeit (mit Uhrschale bedeckt) im Kupferschranke bei 100—110°.

Zur endgültigen Umsetzung des Magnesiumchlorids mit dem Quecksilberoxyd und zur Entfernung des gebildeten Quecksilberchlorids, sowie des überschüssigen Oxydes wird die Schale in einem gut ziehenden Abzuge über einer kleinen Flamme längere Zeit erwärmt, jedoch so, daß der Boden nicht glüht; später ist die Flamme etwas zu vergrößern und ganz schwach zu erhitzen, bis eben die dunkelste Rotglut eintritt, worauf man die Flamme auch ringsum seitlich zur Wirkung kommen läßt. Nachdem auf diese Weise alles Quecksilber entfernt ist, wird der Rückstand mit warmem Wasser extrahiert, von der ausgeschiedenen Magnesia abfiltriert und dieselbe ausgewaschen. Bei Gegenwart von reichlicheren Mengen Magnesia (mehrere Prozent) muß die Behandlung mit Quecksilberoxyd wiederholt werden, also die Alkalichloridlösung wieder mit Quecksilberoxyd eintrocknen, im Nickelbecher von den letzten Wasserspuren befreien etc.

Die gesammelte Magnesia wird samt Filter in einem Porzellantiegel unter dem Abzuge (rückständiges HgO!) verascht und längere Zeit geglüht. Ist Mangan vorhanden, so findet sich dieses wie

beim Kalk (S. 319), auch hier bei der Magnesia. Zur Trennung beider verfährt man folgendermaßen: Das Gemisch von Magnesia und Manganoxyd wird in einer Porzellanschale in Salzsäure gelöst und abgedampft, der Rückstand mit Wasser und verdünnter Salzsäure aufgenommen, eventuell von Kieselsäureverunreinigungen abfiltriert, das Filtrat in der Wärme mit Natriumkarbonat neutralisiert, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, mit verdünnter Essigsäure wieder deutlich angesäuert und endlich das Mangan mit Brom gefällt. Im Filtrate wird die Magnesia in gewöhnlicher Weise als Ammondoppelphosphat abgeschieden. Oder man löst die manganhaltige Magnesia in 2—3 ccm Eisessig, 1 ccm verdünnte Salzsäure + 10 Wasser und tröpfelt diese Flüssigkeit in überschüssiges Wasserstoffsuperoxydammon (10 konz. NH_3, 10 H_2O_2 und 10 H_2O) u. s. f. (vgl. S. 52). Ist kein Mangan da, so löst man die gewogene Magnesia in Essigsäure und sieht zu, ob Kieselsäure bezw. Tonerde zurückbleibt, von denen man abfiltriert etc. Erweist sich aber das Präparat als rein, so ist eine nochmalige Wägung als $Mg_2P_2O_7$ nicht nötig.

Anm. 1. Die Trennung der Magnesia von den Alkalien gelingt vollständig und glatt, wenn die Lösungen sicher frei von aller Schwefelsäure sind, daher die Verwendung eines schwefelsäurefreien Salzsäure-Methylalkohols zur Zersetzung der Borsäureschmelze unerläßliche Vorbedingung ist. Schwefelsäure gelangt aber sehr leicht bei einem unrationellen Verdampfen der Flüssigkeiten in die Analysen (S. 211) und von diesem speziellen Gesichtspunkte aus sind hier die Victor Meyerschen Trichter als Staubschutzvorrichtung, welche sich sonst ja als ganz vortrefflich bewähren, nicht zu empfehlen, indem sie die schwefelsäurehaltigen Verbrennungsprodukte des Leuchtgases unmittelbar in die Lösungen hineinziehen. Ebenso kann durch unvorsichtiges Fortglühen der Ammonsalze mit der Gasflamme Schwefelsäure in den Glührückstand kommen. — Die alte Barytmethode zur Ausfällung der Magnesia schließt selbst bei sorgsamster Ausführung mannigfaltige Fehler ein, da sowohl Magnesiumhydroxyd und schwefelsaures Barium als auch das Bariumkarbonat Alkali mitreißen und am Ende der überschüssige Baryt als Karbonat nur äußerst schwierig vollständig entfernbar ist. Desgleichen bin ich kein Freund des Ammonkarbonatverfahrens zur Abscheidung der Magnesia, da man dabei entweder Alkali einbüßt oder nicht alle Magnesia herausbekommt. Rührte die Lösung zur Entfernung der Magnesia von einer Aufschließung durch Flußsäure und Schwefelsäure her und fand späterhin die Umwandlung der Sulfate in Chloride durch Bleiacetat u. s. f. statt (S. 339), so wird in der Flüssigkeit meist auch etwas Schwefelsäure zugegen sein. — Die Oxalatmethode (Fällung der Magnesia als neutrales Oxalat in 50 proz. Essigsäure) reißt Alkali mit und arbeitet mit zu großen Quantitäten von Eisessig in der Kochhitze.

Anm. 2. Neuerdings sind Vorschläge gemacht worden, das häufig in

den Gesteinen vorkommende Mangan zugleich mit Eisen, Tonerde und Titan durch meine Wasserstoffsuperoxydmethode zu fällen (S. 236). Aller Voraussetzung nach dürfte es aber doch vorteilhafter sein, das Mangan durch Zusatz von Hydroxylamin bei der Ammoniakfällung von vornherein ganz in Lösung zu halten und später nur mit der Magnesia zusammen zu trennen. Bis zur endgültigen Erledigung dieser von meinen Schülern noch zu erledigenden Frage halte ich die bei der Natronschmelze, dem Calciumoxalat und der Magnesia notwendig werdenden, ganz und gar nicht mühevollen Nebenoperationen zur Erreichung einer in der Gesteinsanalyse brauchbaren Manganbestimmung für nicht schwieriger als eine spätere genaue Trennung von Eisen, Titan, Aluminium und Mangan und habe daher bis auf weiteres die alte bewährte praktische Art hier noch beibehalten.

Zur Bestimmung der Alkalien wird nun alles Magnesiafiltrat in einer kleinen Porzellanschale mit einigen Tropfen Salzsäure zur Trockne verdampft, mit 2—3 ccm Wasser wieder aufgenommen, darauf mit überschüssigem Platinchlorid versetzt, so daß sowohl Kali wie auch Natron vollständig in die entsprechenden Doppelsalze übergehen und neuerdings auf einem warmen (nicht kochenden) Wasserbade langsam bis fast zur Trockne gebracht, weil bei Anwendung von Kochhitze das Natriumplatinchlorid leicht wasserfrei und damit teilweise unlöslich werden kann. Nach dem Erkalten der Schale wird der noch breiige Rückstand mit 20 bis 30 ccm starkem 80—85 proz. Alkohol übergossen[1] und eine Stunde bedeckt stehen gelassen, wobei mehrere Male das Salzpulver mit einer Federfahne umgerührt und zerteilt werden soll. Hierbei wird sämtliches Natriumplatinchlorid, sowie das überschüssige Platinchlorid gelöst und der Alkohol selbst muß eine tiefgelbe Farbe angenommen haben, während das Kaliumplatinchlorid als goldgelbes Kristallpulver zurückbleibt. Letzteres sammelt man mittelst starken Alkohols (Spritzflasche) auf einem kleinen Filter und wäscht es hinterher unter Absaugen aus (sechs- oder sieben mal), bis der zuletzt ablaufende Spiritus vollkommen farblos erscheint. Nach Entfernung des Platinkonus wird das Kaliumplatinchlorid im Trichter bei 50° getrocknet und direkt auf dem Filter durch Aufspritzen von heißem Wasser und Auswaschen quantitativ wieder gelöst (Becherglas unterstellen). Dieses Filtrat ist in einem mit Deckel gewogenen mittelgroßen Porzellan-

[1] Bilden sich bei dem Zusatz von Alkohol wolkenartige Trübungen, so deutet dies auf eine Ausscheidung von Kochsalz und es hat an Platinchlorid gefehlt, was sehr häufig vorkommt bei Verwendung zu schwacher Lösungen desselben. Die verbleibende Lösung muß intensiv gelbgefärbt aussehen.

tiegel zur Trockne einzudampfen, um am Ende die reine Verbindung bis zur Gewichtskonstanz auf 120—130° zu erhitzen ($^1/_2$—1 Stunde):

$$K_2PtCl_4 : K_2O = a \text{ (die gewogene Menge)} : X.$$

Enthält die wässerige Kaliumplatinchloridlösung kleine Mengen von Alkohol, so kann sich während des Verdampfens derselben reduziertes metallisches Platin ausscheiden. Am sichersten ist, das noch alkoholfeuchte Filter mit dem Niederschlage an der Luft trocken werden zu lassen und, um solches schneller zu erreichen, den Alkohol vorerst mit Äther zu verdrängen.

Anstatt des Alkohols kann man sich auch mit Vorteil eines Gemisches von Alkohol und Äther (3:1) zum vollständigen Ausfällen, sowie zum Waschen des Kaliumplatinchlorids bedienen.

Die früher gebräuchliche Methode, das Kaliumplatinchlorid auf einem gewogenen Filter zu sammeln, ist infolge der Unbequemlichkeit, das Filter erst allein, später mit dem Niederschlag auf ein konstantes Gewicht zu bringen, recht zeitraubend. Auch wird der Niederschlag bei 105° nicht leicht völlig trocken und über diese Temperatur hinaus wirkt er bereits zersetzend auf das Papier ein. Es ist deshalb die eben beschriebene Art bedingungslos vorzuziehen.

Das alkoholische Filtrat, Natriumplatinchlorid und überschüssiges Platinchlorid enthaltend, wird in einem hohen Becherglase[1] auf dem Wasserbade langsam eingedampft, der Rest mittelst heißen Wassers in einen geräumigen Porzellantiegel gespült und darin zur Trockne gebracht. Hierauf wird der Tiegel anfangs im Trockenschrank bei 150° getrocknet und später mit freier Flamme zur Zersetzung des Natriumplatinchlorids bis zur dunklen Rotglut längere Zeit geglüht (auch die Randpartien). Nach dem Erkalten laugt man den Tiegel mit heißem Wasser aus und dampft das Filtrat, welches vollkommen farblos sein muß — ist es gelblich gefärbt, so deutet das auf Vorhandensein noch unzersetzten Platinsalzes und man hat den Zersetzungsprozeß zu wiederholen — in einer gewogenen Platinschale unter Zusatz von 15 Tropfen verdünnter Schwefelsäure ein. Die überschüssige Schwefelsäure wird hierauf im Luftbade und die letzte Spur über freier Flamme verjagt, worauf man vor dem Gebläse nur bis zum

[1] Alkoholische Salzlösungen steigen in Porzellanschalen allmählich über die Ränder hinaus. Auch finden hierbei (im Tiegel) Verspritzungen statt.

völligen Schmelzen glüht und alsdann wägt. Das zurückbleibende Natriumsulfat ist zur Kontrolle mit wenig Wasser wieder aufzunehmen, mit einigen Körnchen reinem Ammoniumkarbonat einzutrocknen, erst im Nickelbecher,[1] dann über dem Bunsenbrenner zu erhitzen und zuletzt vor dem Gebläse kurz zusammenzuschmelzen:

$$Na_2SO_4 : Na_2O = a : X.$$

In den meisten Fällen genügt die unmittelbare Wägung des Natriums als Natriumchlorid, wozu man den nach dem Glühen des Natriumplatinchlorids erzielten Extrakt mit Salzsäure angesäuert im gewogenen geräumigen Porzellantiegel eindampft, hierauf sehr anhaltend im Nickelbecher erhitzt und nun 5—10 Minuten bis zum beginnenden Schmelzen glüht:

$$2\,NaCl : Na_2O = a : X.$$

In gleicher Weise kann auch nach der Abscheidung der Magnesia das vorhandene Gemisch von KCl + NaCl gewogen werden. Nach erfolgter Wägung des Kaliumplatinchlorids läßt sich alsdann das Natrium auch indirekt berechnen, und muß dieses Resultat mit dem aus der direkten Wägung (Na_2SO_4 oder NaCl) erzielten übereinstimmen.

Neuerdings lasse ich die Reduktion des Natriumplatinchlorids nach Verjagung der Hauptmenge Alkohol nur noch durch Zusatz der erforderlichen Mengen von Hydrazinchlorid bezw. -sulfat als die am raschesten zum Ziele führende Methode vornehmen (über das Nähere hierzu siehe weiter oben die Hydrazinmethoden).

Interessant ist endlich die von Bunsen aufgefundene Reduktion des Natriumplatinchlorids in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas. Hierzu kommt die das Natron enthaltende Lösung in den ca. 200 ccm fassenden Kolben *a* (Figur 49), um zunächst den Alkohol auf einem Wasserbade zu verdampfen bezw. abzudestillieren, wobei meistens schon der größte Teil des Natriumplatinchlorids zersetzt wird:

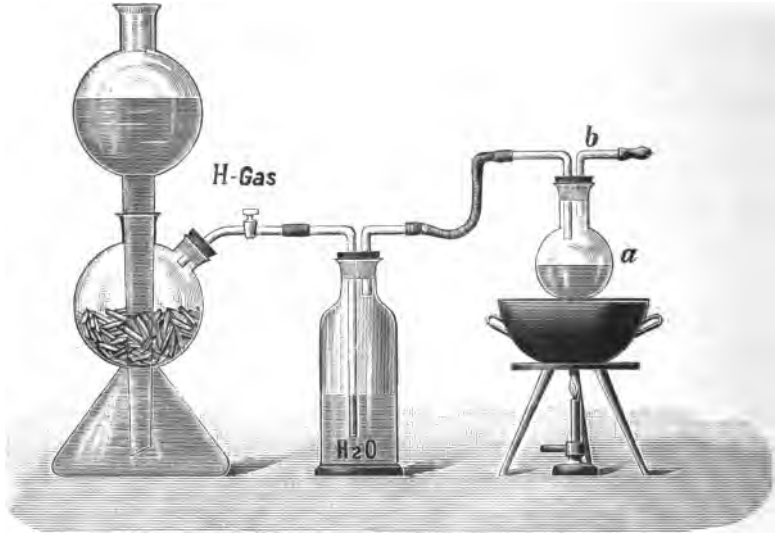
$$Na_2PtCl_6 + 2\,C_2H_6O = 2\,NaCl + Pt + 4\,HCl + 2\,C_2H_4O.$$

Den aus Pt, NaCl, Na_2PtCl_6 und wenig Wasser bestehenden Rest übergießt man mit Wasser und erhitzt ihn bis zur vollständigen Entfärbung der Flüssigkeit in einem Wasserstoffstrome,[2]

[1] Versäumt man dies, so spritzt es stark vor dem Glühen.

[2] R. Bunsen: Anleitung zur Analyse der Aschen und Mineralwasser. II. Aufl. 1887, 20.

was 2—4 Stunden und länger dauern kann. Will man einer in dem Bereich der Möglichkeit liegenden Explosion (Pt + H + O!) sicher vorbeugen, so verdrängt man die Luft vor der Ingangsetzung des Versuches durch Kochen oder einfacher mit CO_2 und durch letztere am Schluß wieder das Wasserstoffgas.



Figur 49.

Auch ist es sehr vorteilhaft, den Wasserstoff unter Druck einwirken zu lassen, indem man das Knierohr *b* mit einem Schlauchstöpsel verschließt bei etwas geöffnetem Apparatenhahne.

Anm. 1. Man kann die Zersetzung des Natriumplatinchlorids in NaCl + Pt (Glühen im Porzellantiegel) beschleunigen, wenn man der Lösung etwas alkalifreie Oxalsäure zufügt:

$$Na_2PtCl_6 + 2C_2H_2O_4 = 2NaCl + Pt + 4HCl + CO_2.$$

Anm. 2. Einzelne Analytiker zersetzen das Natriumplatinchlorid durch Glühen im Wasserstoffstrome (Rosescher Tiegel). Vorsicht: Verflüchtigung von Kochsalz!

Bestimmung von Lithium neben Kalium und Natrium.

1. Extraktionsmethode mit Ätheralkohol.

Hat man in einem Silikat, wie Spodumen, Glimmer, Turmalin etc., neben Kali und Natron auch Lithion zu bestimmen, so ist der nur die Alkalichloride enthaltende eingeengte Teil in einem

kurz- und weithalsigen Kolben von 100—150 ccm Inhalt völlig zu trocknen, danach eine Stunde im Kupferschranke auf 125—130° zu erhitzen, mit einem gewöhnlichen Korkstöpsel verschlossen im Glockenexsikkator erkalten zu lassen und am Ende mit wasserfreiem Ätheralkohol[1] (gleiche Gewichtsteile) zu extrahieren. Man verfährt in der Weise, daß man die erhaltene Trockenmasse mit 25—30 ccm Gemisch übergießt, verkorkt $^1/_2$—1 Stunde unter öfterem Schütteln stehen läßt, durch weiches durchlässiges Filtrierpapier gießt, diese Extraktion nun mehrmals und unmittelbar hintereinander wiederholt (unter Zerdrücken des Unlöslichen mit einer Federbürste), geschickt die Hauptmasse mit auf das Filter gibt △, Kolben und Filter mit Ätheralkohol auswäscht (Spritzflasche), alles Natriumkaliumchlorid nach dem Trocknen an der Luft in warmem Wasser löst und nach S. 323 trennt, während das in einem großen Becherglase aufgefangene Ätheralkoholfiltrat vorsichtig auf nicht zu heißem Wasserbade eingetrocknet wird. Dieser Rückstand ist mit kochendem Wasser aufzunehmen, in eine kleine Platinschale überzuführen, mit 15—20 Tropfen verdünnter Schwefelsäure einzudampfen, abzurauchen, zu glühen und endlich eben zusammenzuschmelzen (Gebläse), worauf gewogen wird,[2] unter Wiederholung nach zweiter Schmelzung.

2. Wägung des Lithiums als Phosphat.

Nur zur Bestimmung des Lithiums, im besonderen kleinster Mengen, zu benutzen.

Man übersättigt die schwach saure Lösung sämtlicher Chloride ein wenig mit Natron, fügt die erforderliche Menge Na-Phosphat hinzu und trocknet ein (H_2O-Bad). Der Rückstand wird mit 25 ccm kaltem verdünnten Ammon 1 : 4 übergossen, damit verrührt, das Unlösliche abfiltriert, mit kaltem Ammon gewaschen und das Filtrat nach Wiedereintrocknung nochmals mit etwas NH_3 extrahiert u. s. f. zur Gewinnung letzter Spuren von Lithiumphosphat.

Alles auf einem gewogenen Filter gesammelte Lithium-

[1] Der zu benutzende Alkohol ist über Ätzkalk und der Äther über scharftrockenes Chlorcalcium zu destillieren.

[2] Vgl. auch S. 310 u. 314. Die lithionfesthaltenden Eigenschaften des Aluminiumtrihydroxyds veranlassen sogar gewissenhafte Mineralanalytiker zu einer dreimaligen Ammonfällung.

phosphat kann entweder bei 100° getrocknet und bestimmt werden, oder man glüht es schwach im Platintiegel, indem man das sehr sorgfältig vom Niederschlag befreite Papier für sich einäschert:

$$2Li_3(PO_4)_2 : 3Li_2O = a : X.$$

Im Anschluß an die Bestimmung und Trennung der Alkalien sei hier noch derjenigen des Ammons gedacht.

I. Trennung eines Gemenges von KCl, NaCl und NH_4Cl.

1. 0·5—1 g Stubstanz werden nach dem Trocknen bei 50° und Wiedererkalten in einem geräumigen Porzellantiegel gewogen und danach mit zollhoher Flamme geglüht bis zum konstanten Gewicht. Der erzielte Verlust ist = der vorhandenen Menge von Salmiak.

Die restierenden fixen Alkalichloride trennt man nach S. 323.

2. Man fällt Kalium und Ammon mit Platinchlorid, wägt sie als Platindoppelsalze in einem Porzellantiegel (S. 324), glüht unter vorherigem Zusatz von Oxalsäure (S. 326) und extrahiert mit warmem Wasser das freigewordene Chlorkalium. Es ist nun unter Zusatz von Salzsäure einzutrocknen und als KCl zu wägen: Ammonkaliumplatinchlorid — Kaliumplatinchlorid = vorhandenes Ammonchlorid. Das Natrium bestimmt man als NaCl nach S. 325.

II. Trennung eines Gemenges von NaCl + NH_4Cl.

1. NH_4Cl durch Glühverlust wie bei I. 1., wodurch auch gleichzeitig die Menge des vorhandenen Natriumchlorids festgestellt ist.

2. Mit Platinchlorid genau wie KCl + NaCl (S. 323) = direkte Bestimmung beider.

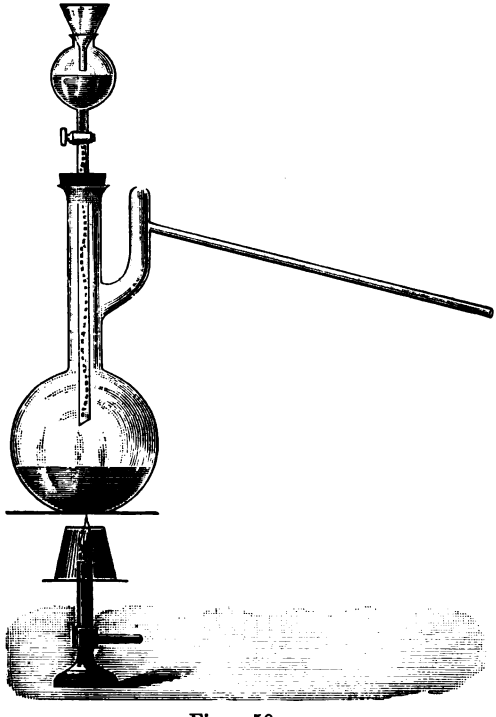
III. Trennung eines Gemenges von KCl + NH_4Cl.

1. NH_4Cl und KCl durch Glühverlust wie bei I. und II.

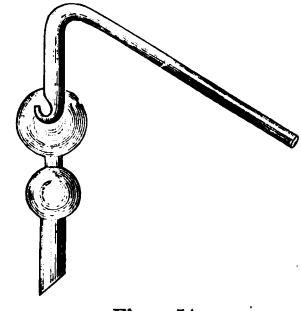
2. Man fällt und wägt beide als Platinhalogenide, glüht, extrahiert das KCl und wägt es (siehe I. 2.), aus welchen Daten sich der vorhandene Salmiak berechnet.

Ebenso läßt sich das Ammon in den korrespondierenden Nitraten und Sulfaten durch Glühverlust ermitteln. Die analogen Fällungen mit Platinchlorid würden sich dagegen kompliziert gestalten, weshalb man hier vorteilhafter das folgende Destillations-

verfahren anwendet. Dasselbe ist immer erforderlich, wenn das Ammon an verschiedene Säuren gebunden ist oder überhaupt komplizierte Gemische desselben mit anderen Verbindungen vorliegen. Man benutzt zum Übertreiben des durch Kali, Natron, Kalk oder Magnesia in Freiheit gesetzten Ammoniaks den folgenden Destillierkolben (Figer 50), der sich als sehr praktisch erwiesen hat. Hierzu schüttet man entweder die abgewogene lufttrockene Substanz oder die betreffende neutrale bezw. saure Lösung in den Kolben, wirft ein Stück Lackmuspapier nach und stellt den ganzen Apparat auf, d. h. den obigen Kolben in Verbindung mit einem Liebigschen Kühler nebst Vorstoß, Saugflaschen-



Figur 50.



Figur 51.

vorlage und einem abschließenden Péligotrohr (S. 279), welch letzteres auch sehr passend durch eine Will-Varrentrappsche Absorptionsvorlage (Fresenius, Quantit. Anal. 6. Aufl. II, 66) ersetzt werden kann. Alsdann läßt man unter Schwenken der Flüssigkeit aus dem Tropftrichter soviel starke Natron- oder Kalilauge hinzutröpfeln, bis das Lackmuspapier deutlich gebläut bleibt, worauf man in der Kochhitze alles Ammoniak überdestilliert, was durchschnittlich für 0·75 g angewandte Substanz $^3/_4$—1 Stunde dauern wird. Die Vorlagen zur Aufnahme des Ammons sind mit

verdünnter Salzsäure 1:4 gefüllt. Das Ende des Vorstoßes taucht nicht in die Flüssigkeit,[1] aber das noch folgende Absorptionsgefäß schließt die direkte Verbindung mit der Außenluft ab. Zur Verhütung des Stoßens gibt man gleich anfänglich ein Häufchen Zinkspäne in den Kolben, aus denen sich fortwährend geringe Mengen Wasserstoffgas entwickeln: $Zn + 2NaOH = ZnNa_2O_2 + H_2$. In den gesammelten Vorlageflüssigkeiten bestimmt man gewichtsanalytisch das Ammon entweder als Ammoniumplatinchlorid (S. 323) oder als Ammonchlorid, das letztere durch Eindampfen und Trocknen bei 95—100° im gewogenen geräumigen Porzellantiegel bis zur Gewichtskonstanz.

Eine andere sehr gebräuchliche Destillation des Ammoniaks in alkalischer Lösung erfolgt unter Verwendung des in Figur 51 (S. 329) abgebildeten Aufsatzes, bei welchem durch ein in die Kondensationskugel eingesetztes Hakenrohr mechanisches Überspritzen von fixem Alkali sicher vermieden wird.

Fresenius bedient sich zur Ammoniakdestillation einer zunächst aufwärts gerichteten und am Ende wieder destillierrohrmäßig umgebogenen, tubulierten Retorte u. s. f. (dessen Handbuch VI. Aufl. I. 224. Vgl. auch daselbst 226 Schlösings Austreibung des Ammoniaks in der Kälte durch Kalkmilch).

Aufschließung der Mineralien der Andalusitgruppe und der Topase.

1. Die Aufschließung des Disthens.

Eine merkwürdige Ausnahme für die Borsäuremethode liegt in dem Disthen (Cyanit), einem Aluminiumsilikat der Andalusitreihe, vor. Versuche, auch diese Mineraliengruppe der Borsäureschmelze zugänglich zu machen, haben mich lange beschäftigt, und es waren erst vielfache Erfahrungen nötig, ehe ich das angestrebte Ziel erreichte. Weder feinstes oder vorher stark durchgeglühtes Material konnte mit Borsäure aufgeschlossen werden, selbst nicht durch stundenlanges Glühen vor der Gebläseflamme; noch lieferte die Verwendung von Gemischen des Bortrioxyds mit Ammoniumkarbonat, Ammoniumsulfat oder Ammoniumborat positive Ergebnisse. Nur einmal gelang es, Disthenpulver durch Erhitzen mit Hydrazinsulfat und nachträgliches Schmelzen des Einwirkungs-

[1] Was infolge der großen Energie, womit Ammondämpfe von Mineralsäuren verschluckt werden, nicht nötig ist.

produktes mit Borsäure bis zu 85 Prozent aufzuschließen, während die vorhergenannten Gemenge nur Zersetzungen bis zu 40 Prozent aufwiesen. Wie widerstandsfähig die Aluminiumsilikate der Andalusitreihe sind, bewiesen auch die Aufschließungsversuche mit Flußsäure + Schwefelsäure, wovon Disthen nur wenig angegriffen wird, und desgleichen mit Fluorammonium[1] bezw. Gemischen des letzteren mit Ammoniumsulfat, womit es ebenfalls nicht möglich ist, ihn zum Zwecke seiner vollständigen Analyse auch nur annähernd hinreichend zu zersetzen.

Was sich durch verschärfte chemische Angriffsmittel nicht zwingen ließ, das versuchte ich nun durch die Steigerung der Schmelztemperatur unter Benutzung eines Leuchtgassauerstoffgebläses zu erreichen und zwar, wie gleich die ersten Versuche zeigten, mit geradezu überraschendem Erfolge. Freilich waren auch hier viele Schwierigkeiten zu überwinden, ehe man die Schmelzen völlig in die Gewalt bekam.[2]

Man verfährt hierzu einfach und sicher in der folgenden Weise: Vermittelst zweier oder dreier Gabelteilungen läßt man Leuchtgas aus wenigstens 5—6 gewöhnlichen Zufuhrhähnen in eine mit weit ($2^1/_2$ mm) durchbohrter Aufsatzspitze versehene Gebläselampe eintreten und durch deren zweiten Hahn[3] einen Sauerstoffgasstrom aus einer Elkanschen Eisendruckbombe, dessen Regulierung sich durch Übung rasch erlernt. Man stelle sich zunächst eine genügend hohe und recht breit brennende Flamme ein und suche den unteren leuchtenden Teil derselben möglichst einzuschränken. Mit dem Platin darf natürlich nur nichtleuchtende Flamme in Berührung kommen. Zur Aufschließung des Silikats schmilzt man jetzt ca. 0·5 g feinstes Pulver[4] mit 15 g zerkleinertem Borsäureanhydrid, nach vorausgegangenem sorgfältigem Mischen,

[1] Vgl. hierzu Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **22**, 218.

[2] Die folgenden Versuche habe ich zusammen mit W. Weber ausgeführt.

[3] Dieser Hahn muß stets vollständig geöffnet sein und die Regulierung des O-Stromes darf nur durch das Radventil der Bombe erfolgen.

[4] Wozu man bei einiger Übung und Benutzung glatter und geräumiger Achatschalen $^1/_2$—1 Stunde brauchen wird. Die Zeit für das Feinpulvern der Silikate kann gegenüber der Gesamtdauer der ganzen Analyse wohl kaum in Betracht kommen. Die groben Borsäurestücke zerschlägt man vor ihrem späteren Zerreiben in der Achatschale zweckmäßig in einem größeren Stahlmörser (nicht einen Hammer, sondern einen Holzschlägel dabei benutzend). Eine Verunreinigung durch Eisenspuren ist hierbei absolut ausgeschlossen.

in der Weise über der gewöhnlichen Flamme und am Ende über dem Luftgebläse bis zum ruhigen Fluß zusammen, wie dieses früher des näheren beschrieben ist, was aber nur eine zähe und trübe bleibende Masse gibt, schichtet jetzt 2—3 g feines Bortrioxydpulver darauf und glüht nunmehr über der Sauerstoffgebläseflamme, bis eine vollständig durchsichtige, glasklare Schmelze vorliegt, wozu man unter richtiger Einhaltung der angegebenen Versuchsbedingungen 10 bis höchstens 15 Minuten Zeit gebraucht. Beim Erkalten muß die ganze Masse vollkommen klar bleiben. Trübt sie sich, so rührt dieses von ausgeschiedener Kieselsäure her, welche die spätere Auflösung der Schmelze unnötig verlangsamt. Nach Abkühlung des noch glühend heißen Tiegels in Eiswasser läßt man die Schmelze in die große Platinschale fallen und löst sie in Salzsäuremethylalkohol auf u. s. f.

Ich teile im Folgenden zwei nach der Borsäuremethode ausgeführte Disthenanalysen mit als die ersten vollständigen ihrer Art von Silikaten, welche sogar einer Aufschließung mit Ammoniumfluorid widerstehen und daher bislang nur durch Kaliumkarbonat zersetzt wurden, ein Verfahren, welches ja die gleichzeitige Bestimmung der Alkalien ausschließt.

Ein Beispiel, daß die Aufschließung derartiger Mineralien vielleicht nach der Bleioxydmethode früher schon gelang, ist mir nicht bekannt.

Analyse des Disthens von Lincoln Co. (N.-Karolina).

	I. Analyse.	II. Analyse.
SiO_2	= 37·21 Proz.	37·11 Proz.
Al_2O_3	= 60·78 „	61·00 „
CaO	= 0·33 „	0·34 „
K_2O	= 1·35 „	1·34 „
Na_2O	= 0·52 „	0·41 „
	100·19 Proz.	100·20 Proz.

Der Glühverlust von 0·7532 g Disthenpulver betrug = 0·0003 g, daher das Mineral als wasserfrei anzusehen ist.

2. Die Aufschließung des Topases.

Dieses Mineral, dessen Konstitution klar zu legen dem einen von uns zusammen mit J. Locke und zur selben Zeit auch S. L. Penfield glückte, erwies sich fast noch hartnäckiger gegen alle Aufschließungsversuche mit Borsäureanhydrid als der Cyanit.

Nur äußerst feines Material konnte in ganz kleinen Mengen von 0·1—0·2 g bei gleichzeitiger Verwendung eines sehr großen Überschusses von Schmelzmittel und dann nur nach stundenlangem Gebläsefeuer bis auf geringe Prozentanteile zersetzt werden. Auch bei dem Topas äußerte wiederum die Sauerstoffflamme eine erstaunliche Wirkung, indem hierbei die Aufschließung spielend leicht vor sich ging.

Man schmilzt zur Erreichung des Aufschlusses 0·5 g sehr feines Pulver wie früher mit 5 g Borsäure zunächst nur über dem Bunsenbrenner und schließlich über dem Luftgebläse zusammen, wozu etwa 20 Minuten Zeit gehören. Hierauf schichtet man noch 7 g Borsäurepulver auf die erkaltete Masse und erhitzt neuerdings über der Sauerstoffleuchtgasflamme (sechs Zufuhrhähne). Unter reichlicher Bildung von entweichenden Blasen, ohne daß dabei eine weitere Steigung der Masse eintritt, klärt sich das Ganze zusehends rasch, und in durchschnittlich zehn Minuten ist die Aufschließung vollendet. Als sehr vorteilhaft bewährt sich das zeitweilige Umrühren mit einem kurzen und dicken Platinspatel, wobei man zweckmäßig die Augen vor der intensiven Lichtwirkung durch schwarze Brillengläser schützt. Eine so erhaltene, glasklare, stellenweise einen schwachen opalisierenden Schimmer aufweisende Schmelze löst sich in 15 Minuten ohne Hinterlassung von Resten in Salzsäuremethylester auf. Die in der Lösung befindliche Kieselsäure scheidet sich erst aus der stark eingeengten Flüssigkeit gelatinös ab.

Wider Erwarten ergab die quantitative Analyse der Lösung die überraschende, höchst wertvolle Tatsache, daß unter den beschriebenen Versuchsbedingungen gar keine Kieselsäure verloren geht, sondern alles Fluor des Topases in der Form von Borfluorid entweichen muß. Es gehört hierzu aber auch ein großer Überschuß von Borsäureanhydrid, welcher jedoch den Gang der Analyse selbst in keiner Weise erschwert, da sich selbst viel größere Mengen des Schmelzmittels als die hierzu benutzenden, in kürzester Frist durch Salzsäuremethylester verjagen lassen. Da die frühere Möglichkeit der Siliciumbestimmung durch Aufschließen des Topases mit Kaliumkarbonat, Ausfällung der in Lösung gebrachten Kieselsäure durch Ammoniumkarbonat u. s. f. (S. 346) an mancherlei Unsicherheiten leidet und die zu umständliche Bleioxydschmelze nur in der Hand des erfahrenen Fachanalytikers genaue Resultate geben kann, so ist die weitere Anwendung der Borsäureschmelze

auch auf natürliche Kieselfluoride und Fluoride (s. später) als ein willkommener Fortschritt für eine wirklich exakte, chemische Erforschung dieser wichtigen Verbindungen und ihrer Gemische zu betrachten.

Die Methode der direkten Kieselsäurebestimmung neben großen Mengen von Fluor wurde gleichzeitig angewendet auf einen siliciumhaltigen Flußspath aus Freiberg i. S. und damit in demselben ein Gehalt von etwa zwei Prozent Kieselsäure aufgefunden. Eine Reihe exakt durchgeführter Flußspath-, Kryolith- und verwandter Analysen soll später im Zusammenhang mitgeteilt werden.

Um auch einen andern Beweis der Nichtbildung von flüchtigem Siliciumfluorid bei der Borsäureschmelze zu bringen, mischte ich 0·2576 g siliciumfreien Kryolith und 0·2864 g reine Kieselsäure mit 15 g Bortrioxyd zusammen, schmolz bis zum klaren Fluß und gewann aus dem in Salzsäuremethylester gelösten Glase 0·2859 g SiO_2 wieder zurück, also annähernd die theoretische Menge.

Mit der erfolgten Aufschließung des Disthens und des Topases durch Borsäureanhydrid ist nunmehr die letzte Schranke gefallen, welche der vollständig allgemeinen Anwendung dieses Silikataufschließungsverfahrens noch hindernd entgegenstand. Man ist jetzt überhaupt imstande, jede Silikatanalyse in kürzester Frist in eine einfache Zeolithanalyse zu verwandeln. Die in der neuen Methode liegenden Vorteile sind, was Zeitersparnis und genaues Arbeiten anlangt, so überaus groß, daß ihr allmähliches Eintreten in die Stelle der älteren Vorschriften nur eine Frage der Zeit sein kann. Unter meinen Schülern hat sich dieselbe eine so allgemeine Beliebtheit und Anerkennung erworben, daß keiner mehr daran denkt, mit calcinierter Soda und schwefelsäurehaltiger Flußsäure seine quantitativ zu analysierenden Silikate aufzuschließen.

In erster Linie hat man zu beachten, daß bei der Borsäuremethode gar kein fremder Stoff in die Analyse hineingeschleppt wird; es bleibt nach der Salzsäuremethylalkoholbehandlung nur das kleine Häufchen von Chloriden zurück, welches dem Silikate zukommt. Daß die Trennung der Bestandteile in einer solchen salzsauren Lösung rationeller, d. h. einfacher und genauer sein muß als bei gleichzeitiger Gegenwart einer großen Menge von Kochsalz bezw. Kalium- und Natriumchlorid, liegt auf der Hand, und wer wird erst eine Sulfatlösung der Silikatbasen herstellen,

wenn er sie später mit Not und Mühe wieder in Chloride zurückzuführen gezwungen ist!

Die Borsäuremethode bedeutete für mich eine wahre Erlösung von zahlreichen Schwierigkeiten, die unter den jetzigen vielseitigen Arbeitsunterbrechungen die Ausführung von Silikatanalysen durch die Studierenden nach den bisherigen üblichen Methoden im Gefolge hatten. Jetzt macht es meinen Schülern eine ordentliche Freude, wenn sie sehen, daß sie bei Fleiß und Geschicklichkeit recht gut in 6—10 Tagen eine Silikatanalyse erfolgreich auszuführen imstande sind. Einzelne Analytiker glauben noch, man könne an Stelle der Borsäuremethode ebensogut die Bleioxydmethode (S. 342) gebrauchen. Davon kann gar keine Rede sein; nur das vollständige Nichtvertrautsein mit der Sache mag solche Vorschläge entschuldigen.

Aufschluß mit Soda.

Zur Bestimmung von SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, MnO, CaO und MgO wird wenigstens 1 g des Pulvers in einem großen Platintiegel mit der sechsfachen Menge reiner calcinierter Soda mittelst eines dicken Platindrahtes oder eines dünnen, spitz ausgezogenen Glasstabes gemischt und dieser mit etwas kohlensaurem Natron abgespült bezw. mit einem Haarpinsel oder einer Federfahne rein gefegt.

Die Anwendung von kohlensaurem Natronkali bezw. Kaliumkarbonat allein ist nur bei sehr schwer aufzuschließenden Substanzen notwendig. Soda ist deshalb zum Schmelzen vorzuziehen, weil Natronsalze von den einzelnen Niederschlägen nicht so andauernd und stark wie die Kalisalze mitgerissen werden.

Der Tiegel wird zunächst bedeckt einige Zeit zur Vertreibung von Wasser nur ganz schwach erwärmt, alsdann zehn Minuten über voller Flamme erhitzt und hierauf $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde, je nach der Zusammensetzung des Gesteins, vor dem Gebläse geglüht, bis das ruhige, gleichmäßige Fließen der Schmelze die Beendigung der Kohlensäureentwicklung[1] und damit des Aufschlusses anzeigt; zuletzt werden auch die Seitenwände des Tiegels inkl. Deckel geglüht, um dadurch das etwa Hinaufgespritzte aufzuschließen.

[1] Die Aufschließung der Silikate durch Soda beruht auf der Bildung von Natriumsilikat:

$$CaSiO_3 + Al_2(SiO_3)_3 + 4Na_2CO_3 = CaCO_3 + Al_2O_3 + 4Na_2SiO_3 + 3CO_2.$$

Nunmehr wird die Flamme abgedreht und sofort ein kräftiger Luftstrom gegen den Tiegel geblasen oder letzterer auf eine dicke Eisenplatte gestellt. Auf diese Weise springt die Schmelze leicht von den Tiegelwandungen ab und ist durch vorsichtiges Beklopfen und Drücken der Wände ziemlich vollständig herauszubringen. Man läßt sie in eine geräumige Platinschale fallen, löst den noch im Tiegel und am Deckel hängengebliebenen Rest mit heißem Wasser und wenig verdünnter Salzsäure und gibt ihn ebenfalls hinzu, was nur ein momentanes, sofort aufhörendes geringfügiges Aufbrausen zur Folge hat.

Zur Abscheidung der Kieselsäure werden jetzt zu der Schmelze unter Bedecken mit einem Uhrglase ca. 50 ccm Wassser und 60 konz. reine Salzsäure hinzugefügt, oder man digeriert dieselbe länger mit heißem Wasser, unter Erneuern des verdampften, und säuert dann erst vorsichtig mit starker Salzsäure an, wenn die ganze Masse zu einem Pulver zerfallen ist. Manche Silikatschmelzen, wie diejenige von Basalt, Tonschiefer, Granat etc. lösen sich fast vollständig und demzufolge rasch auf, während andere größere Klumpen Kieselsäure zurücklassen, welche man im Verlaufe der Verdampfung sorgfältigst mit einem dicken knopfartig verbreiterten Glasstabe zerdrücken muß bis man keine Kohlensäureentwicklung mehr wahrnimmt. Um alle Kieselsäure unlöslich zu machen, wird die Flüssigkeit, nachdem die Kohlensäure durch längeres Erwärmen der bedeckten Schale vertrieben ist, eingedampft und zuletzt unter Umrühren und Zerkleinern der gröberen Teilchen mittelst eines Platinspatels zur Trockne gebracht, so daß schließlich eine kleinkrümliche, völlig trockne, keine Salzsäuredämpfe mehr ausstoßende Masse zurückbleibt. Die beim Trockenrühren am Spatel haften bleibenden Anteile müssen zeitweise mit einem besonderen Platinstab abgestoßen werden. Man kann auch am Ende die Salzmasse mit einem Achatpistill ordentlich zerreiben, durch welche Manipulation sich die Salzsäure sehr rasch und vollkommen entfernen läßt, allein man darf bei dem darauffolgenden Weitertrocknen dasselbe nicht in der Schale liegen lassen, weil der Achat bei längerem Erwärmen Risse bekommt, daher hat man es mechanisch mit dem Spatel und mit einer dünnstrahligen Spritzflasche zu säubern unter Verteilung der abtropfenden Flüssigkeit auf den gesamten Inhalt, worauf noch einige Zeit nachzutrocknen ist. Nun wird die Schale im Trockenschrank bei 108—110° $^1/_2$—1 Stunde ge-

trocknet. Alsdann durchfeuchtet man das Trockengemenge mit konz. Salzsäure (ca. 7·5—10 ccm), gibt nach Verlauf von zehn Minuten 70—100 ccm warmes Wasser hinzu und erwärmt schließlich noch $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade zur sicheren Lösung der etwa gebildeten basischen Chloride. Jetzt kann die ungelöst zurückbleibende amorphe Kieselsäure abfiltriert werden. Am besten geschieht dies, indem man sie nach dem Absetzen durch mehrmaliges Dekantieren mit heißem Wasser von dem größten Teile der anhängenden Salzlösung befreit und danach erst auf das Filter bringt, worauf man mit heißem Wasser gewissenhaft auswäscht bis eine Probe des ablaufenden Wassers auf Platinblech rückstandslos verdampft oder mit Silbernitrat keine Chlorreaktion mehr liefert. Das Filtrat wird dann von neuem in derselben Platinschale zur Trockne eingedampft und in gleicher Art behandelt. Beim Wiederaufnehmen dieses Trockenrückstandes mit Salzsäure und Wasser hinterbleiben noch geringe Mengen von Siliciumdioxyd, welche aber infolge von Beimengungen (Eisentitanat etc.) viel dunkler gefärbt sein können als die früher abgeschiedene Kieselsäure. Nach dem Abfiltrieren und guten Auswaschen werden beide Filter mit Inhalt hintereinander in einem größeren gewogenen Platintiegel naß verascht, erst über dem Bunsenbrenner und schließlich mindestens fünf Minuten vor dem Gebläse geglüht; nur dadurch ist es möglich, alles Wasser der Kieselsäure zu entziehen. Nach dem Wägen wird die Kieselsäure mit ca. 10 bis 15 Tropfen verdünnter Schwefelsäure durchfeuchtet, mit reiner überschüssiger Flußsäure übergossen, durch Rühren (Platinstäbchen) und gelindes Anwärmen gelöst, das Siliciumfluorid nebst Wasser auf dem Dampfbade verjagt und die überschüssige Schwefelsäure auf dem Luftbade (s. S. 37) abgeraucht. Es verbleibt noch ein geringer, meist rötlichgelb gefärbter Rückstand welchen man unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammon — zur möglichst vollständigen Entfernung der Schwefelsäure — mit dem Bunsenbrenner schwach glüht. Das Gewicht des Rückstandes ist von dem der gefundenen Kieselsäure abzuziehen. Mitunter finden sich auch noch später (bei der Phosphorsäure und Tonerde) geringe Quantitäten Kieselsäure vor (S. 314), welche eventuell zu der hier erhaltenen Hauptmenge hinzugezählt werden müssen.

Die nunmehr vorzunehmende Trennung von Al, Fe, Ti etc. ist dieselbe wie früher (S. 311), nur reiht sich der Kalkbestimmung noch die Ausfällung der Magnesia als Ammonmagnesiumphosphat

(nach S. 13) an, während die Alkalien bei der Anwendung der Sodaschmelze in einer besonderen abgewogenen Silikatmenge durch die folgende Aufschließung mit Flußsäure zu ermitteln sind.

Aufschluß mit einem Gemisch von Flußsäure und Schwefelsäure.

Wenigstens 1 g der sehr fein gepulverten Substanz wird in einer großen Platinschale mit ca. 20—30 ccm Wasser vorsichtig durchtränkt und gemischt, ohne daß dabei Stäuben eintritt. Hierauf werden 50 Tropfen konz. Schwefelsäure (2—3 ccm) und 50—75 ccm chemisch reine Flußsäure[1] hinzugefügt und alles mit einem Spatel oder starken Platindraht gut durchgerührt. Alsdann verdampft man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade und darauf die überschüssige Schwefelsäure im Nickelbecher. Nachdem so alle Kieselsäure als SiF_4 entfernt ist, wird der Rückstand mit 20—25 ccm konz. Salzsäure und ca. 100—150 ccm heißem Wasser aufgenommen, welche Operation meist ein längeres Erhitzen auf dem Wasserbade erfordert, da die entstandenen wasserfreien Sulfate, wie Gips etc. sich nur allmählich lösen. Man unterstütze den Prozeß durch fleißiges Umrühren. Sind hier noch etwaige Spuren ungelöst geblieben, so werden diese für sich abfiltriert, ausgewaschen und verascht. Vorhandener Graphit gibt sich jetzt durch seine auch nach dem Glühen unveränderte schwarze Farbe zu erkennen; Pyrite, welche Flußsäure und Schwefelsäure ebenfalls schwer angreift, hinterlassen abfiltriert und geglüht Eisenoxyd.

Das Filtrat (die salzsaure Lösung) wird nunmehr in einem mittelgroßen Becherglase zum Kochen erhitzt und Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2 etc. mit einem mäßigen Überschuß von Ammoniak gefällt, der Niederschlag 5—6 mal gewaschen, nochmals in Salzsäure gelöst, von neuem gefällt und vollständig ausgesüßt. Auch hier ist es nötig, die erste Fällung sofort zu filtrieren, um die Beimengung von Calciumkarbonat zu verhindern, beim zweiten Male hingegen noch einige Zeit zu kochen, um die Magnesiumaluminate zu zerlegen. Aus dem Filtrate des Ammonniederschlags wird der Kalk wie auf S. 318 geschieden, sodann die Flüssigkeit verdampft und alles Ammonsalz verjagt (S. 320).

Der in der Schale verbleibende, meist grau gefärbte Rück-

[1] Beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassende konz. Flußsäure liefert die Firma Heraeus in Hanau. Bei ihrer Prüfung achte man besonders auf die Gegenwart von Schwefelsäure, Arsen und organische Verbindungen.

stand wird mit heißem Wasser und einigen Tropfen verdünnter Essigsäure aufgenommen, die Lösung, ohne zu filtrieren, in ein mittelgroßes Becherglas gegossen, aufgekocht und durch eine annähernd berechnete Menge siedenden Bleiacetats die Schwefelsäure als Bleisulfat ausgefällt unter nachträglichem Zusatz eines geringen Überschusses des Fällungsmittels. Das Becherglas wird nun vom Feuer genommen und ein der Flüssigkeit gleiches Volumen Alkohol hinzugefügt. Es wird absitzen gelassen und zur Sicherheit mit einem Tropfen Bleiacetat geprüft, ob alle Schwefelsäure auch wirklich ausgefällt ist. Die weitere Behandlung der Fällung und das Abfiltrieren des Bleisulfats s. S. 104. Das schließliche Filtrat wird in einem Becherglase zum Verjagen des Alkohols auf dem Wasserbade eingeengt und alsdann in die kochend heiße Lösung zur Ausfällung des überschüssigen Bleies Schwefelwasserstoff in raschem Strome eingeleitet, bis sich das gebildete Schwefelblei vollständig abgesetzt hat und die darüber stehende Flüssigkeit geklärt erscheint. Hierauf filtriert man den Niederschlag und wäscht mit heißem Wasser tüchtig und schnell aus. Das Filtrat ist jetzt unter Zusatz von 10 ccm konz. Salzsäure[1] in einer Platinschale auf dem Wasserbade einzutrocknen und das rückständige Gemisch von Magnesium-, Kalium- und Natriumchlorid nach S. 321 zu trennen.

Die Überführung der Sulfate in Chloride vermittelst Bleiacetats behufs einer späteren glatten und scharfen Abscheidung der Magnesia, sowie einer vollkommen genauen Ermittelung der Alkalien hat neben schnellerer Ausführbarkeit gegenüber der Bariumchloridmethode den unbestreitbaren Vorteil, daß weder das abgeschiedene Bleisulfat, noch das heiß gefällte Bleisulfid irgend welche Spuren von Alkali einschließen und beide Niederschläge rasch und leicht auswaschbar sind. Bei gleichzeitigem Vorhandensein von Lithion ist die Anwendung von Bariumchlorid oder Bariumacetat überhaupt ausgeschlossen, weil das Bariumsulfat Lithiumsalz mitreißt, ganz ähnlich wie das Aluminiumhydroxyd[2] (S. 310 und 327).

Aus obigen Erörterungen folgt weiterhin die Unzulänglichkeit des Ätzbarytverfahrens. Abgesehen davon, daß dieses, die

[1] $MgSO_4 + Pb(C_2H_3O_2)_2 = Mg(C_2H_3O_2)_2 + PbSO_4$ und $Mg(C_2H_3O_2)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2C_2H_4O_2$; in derselben Weise verläuft die Umsetzung bei den Alkalisulfaten.

[2] N. Jahrb. f. Min. etc. 1888 Bd. I, 196.

Glasgefäße stark angreifende basische Hydrat schwer alkalifrei zu beschaffen ist, haftet nicht nur der MgH_2O_2-$BaSO_4$-Fällung Alkali an, sondern auch dem nachträglich zu entfernenden Bariumkarbonat (Ausfällung des überschüssig zugefügten Baryts durch Ammonkarbonat). Schließlich muß die Vertreibung der Ammonsalze durch Glühen 3—4 mal wiederholt werden, da immer wieder kleine Mengen von gelöstem Ba-Karbonat zurückbleiben.

Magnesium läßt sich auch als neutrales Magnesiumoxalat von den Alkalien trennen, indem man die neutrale oder essigsaure Lösung des vorliegenden Sulfatgemenges (50 ccm) nach Zusatz der nötigen Menge reiner Oxalsäure (0·5—1 g) und des gleichen Volumens Eisessigs längere Zeit kocht (bedeckt). Ob der erhaltene Niederschlag gleich dem Calciumoxalat Alkali einschließt, was sehr wahrscheinlich ist, darüber liegen noch keine ausgedehnten Erfahrungen vor. Nach Verdampfung des nur die Alkalien enthaltenden Filtrats, Glühen des Rückstandes u. s. f. setzt man die restierenden Alkalisulfate mit Bleiacetat in Chloride um, weil die Trennung von schwefelsaurem Kali und Natron durch salzsaures Platinchlorid wissenschaftlich nicht für exakt gilt.

Anmerkung. Die Zersetzung von Silikaten durch gasförmige Fluorwasserstoffsäure vgl. Zeitschr. f. anal. Chem. **18**, 96.

Aufschließung mit Ammoniumfluorid, im besonderen für die Mineralien der Andalusitgruppe.

Die seltenen mineralogischen Vorkommnisse in der Andalusitgruppe besitzen sämtlich ein abnormes Verhalten gegen Aufschließungsmittel, was ich schon früher einmal bei der Auffindung eines mit dem Andalusit, oder dem Dumortierit verwandten Minerals in argentinischen Graniten durch J. Romberg[1] genauer zu untersuchen Gelegenheit hatte, und hierorts zur Vervollständigung meiner neuesten Erfahrungen (S. 330) mit zur Kenntnis bringen möchte. Ich beobachtete damals bei dem mir zur Verfügung gestellten Material die folgenden Verhältnisse: Das amethystfarbige Pulver wird bei dem Glühen im Platintiegel vollständig weiß; vor dem Gebläse sintert es stark, schmilzt indessen nicht. Mit Fluorcalciumhydrokaliumsulfatgemisch gibt es am Platindraht deutlich die grüne Borflamme. Ganz charakteristisch ist das Verhalten gegen Flußsäure und H_2SO_4. Das üblich feine Pulver wird davon

[1] N. Jahrb. f. Min. etc. Beilage-Band **8**, 340.

nur teilweise zersetzt; von 1·0756 g Substanz blieben nach wiederholter Behandlung mit dem obigen Gemische, Verdampfen auf dem Wasserbade, Verjagung der überschüssigen H_2SO_4 u. s. f. 0·4300 g unaufgeschlossen. Auch die Behandlung mit NH_4F erwies sich als vergeblich. Nach vielfachen Versuchen fand ich endlich, daß sich das anhaltend und stark geglühte Material durch NH_4F vollständig aufschließen läßt.

Hierzu überschüttet man dasselbe in dem für diesen Zweck nicht zu kleinen Tiegel mit 10 ccm konz. Ammoniak, verdünnt mit Wasser, säuert jetzt mit konz. Flußsäure stark an, verdampft, schmilzt längere Zeit im Nickelbecher und verjagt schließlich das überschüssige Ammoniumfluorid durch Steigerung der Temperatur. Die restierenden Silikofluoride werden alsdann durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure (2—3 ccm konz. Säure + 5 ccm Wasser), Eindampfen, Abrauchen der überschüssigen Säure in Sulfate übergeführt, welche in heißer, verdünnter Salzsäure völlig löslich sind.

Trotz sorgfältigster Ausführung aller Operationen waren doch noch von 0·8938 angew. Substanz 0·0079 g unaufgeschlossen geblieben. — Auch hier kann später an Stelle des alten Verfahrens die Borsäureschmelze vor dem Sauerstoffgebläse treten.

Von Flußsäure und Schwefelsäure nur sehr unvollständig zersetzbar ist ferner der Turmalin und muß daher zur Bestimmung seiner Alkalien entweder die Borsäuremethode oder die Ammoniumfluoridschmelze benutzt werden (vgl. auch Berichte **22**, 218).

Überführung von Sulfaten in Chloride[1] durch Schmelzen derselben mit B_2O_3 und seine nachherige Vertreibung als Borsäuremethyläther.

Im Anschluß an die gefundene, leichte Vertreibung der Borsäure gelang auch weiterhin eine analytisch sehr verwendbare Methode der Überführung von Sulfaten in Chloride. Hierzu braucht man dieselben nur mit der 4—5 fachen Menge Borsäureanhydrid im Platintiegel gepulvert und gut gemischt so lange zusammenzuschmelzen, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen, was sehr bald der Fall ist. Die erhaltene Schmelze wird dann ebenso behandelt, wie es S. 302 genau beschrieben ist. Man vergesse nicht einen reichlichen Zusatz von Salzsäure, um das Spritzen der Borsäurelösungen auf dem Wasserbade zu ver-

[1] Zeitschr. f. anorg. Chem. **12**, 223.

meiden. Das entstandene Borat bezw. Boratgemisch kann auch direkt mit Salzsäuremethylalkohol aufgelöst werden, um noch rascher die Borsäure zur Verdampfung zu bringen.

Nach obiger Methode wurden bereits Gemenge von Natrium-, Kalium- und Magnesiumsulfat quantitativ in Chloride umgesetzt und ebenso leicht glückte die diesbezügliche Aufschließung von Schwerspat und eigentlichen Metallsulfaten.

0·5 g Sulfat brauchten durchschnittlich 15—30 Minuten Schmelzdauer bis eine Probe davon, in Salzsäure gelöst, mit Bariumchlorid keine Reaktion mehr aufwies.

Mit großem Vorteil läßt sich auch die neue Methode auf die mit Fluorammonium aufgeschlossenen Silikate anwenden um sie unmittelbar durch Verjagung der Schwefelsäure in lösliche Chloride überzuführen, was vielleicht auch ganz direkt mit dem ersten Rückstand von der Ammonfluoridaufschließung (S. 341) gelingen dürfte.

Aufschließung der Silikate durch Bleikarbonat, Bleioxyd und Wismutoxyd.

Der erste, welcher mit Erfolg den Versuch machte, Silikate durch Zusammenschmelzen mit Bleioxyd quantitativ zu zersetzen, war G. Bong.[1] Später gaben W. Hempel und R. F. Koch[2] dem Wismutoxyd den Vorzug. Ich selbst hatte später Gelegenheit, die Vorzüge der Bleioxydaufschließung bei der Ausführung einiger Topasanalysen gemeinschaftlich mit H. James Locke zu erproben.[3] Die vielen Erfahrungen, welche ich bei der Veraschung und Wägung von Blei- und Wismutoxyden in Platingefäßen machte,[4] brachten mich auf den Gedanken, die Silikate durch direktes Vermischen mit reinem Bleikarbonat und darauffolgendes Schmelzen im Platintiegel aufzuschließen. Aus diesen äußerst glatt verlaufenden Versuchen entstand der folgende allgemeine Gang der Silikatanalyse.[5]

---

[1] Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. **18**, 270.

[2] Ebendaselbst **20**, 496. Vgl. auch T. M. Chatard, Amer. Journ. Soc. [Sill.] (1885) **29**, 379.

[3] Zeitschr. f. anorg. Chem. **6**, 168 und 321.

[4] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **26**, 1497 und 2909; **27**, 2228.

[5] Um den Platintiegel braucht man nicht im mindesten besorgt zu sein. Bei der von mir vorgeschriebenen Behandlungsweise wird derselbe weniger angegriffen als durch Natriumkarbonat- oder Hydroalkalisulfatschmelzen.

Das hierzu erforderliche, chemisch reine Bleikarbonat stellt man sich zweckmäßig durch Fällen einer heißen Lösung von Bleiacetat mit einer berechneten Menge von Ammonkarbonat dar. Der erhaltene körnige Niederschlag wird zunächst in einem hohen Becherglase durch wiederholtes Dekantieren ausgewaschen, alsdann auf mehreren Schnellfiltern (nicht Faltenfiltern)[1] verteilt, vollkommen mit kochendem Wasser ausgewaschen (zum Schluß unter Absaugung), vom Fließpapier ohne Verletzung desselben vorsichtig abgelöst und schließlich in einer geräumigen Porzellanschale unter Umrühren bei Wasserbadhitze völlig getrocknet. Zur Aufschließung bedient man sich eines größeren starkwandigen Platintiegels von 52—53 mm Höhe und 45 mm Obenweite, welcher zusammen mit Deckel annähernd 72 g wiegt. Man erhält so bessere Schmelzen und vermeidet zugleich am sichersten die Verflüchtigung geringer Mengen von Alkali. Zur Ausführung der Schmelze selbst gibt man die 10—12fache Menge trockenes Bleikarbonat in den Tiegel, schüttet das im Röhrchen abgewogene lufttrockene und sehr feine Gesteinspulver darauf, mengt innig mit dem Glasstäbchen etc. und erhitzt das ganze bedeckt zunächst allmählich unter Näherung einer zollhohen Flamme etwa 15 bis 20 Minuten, wobei der weitaus größte Teil der Kohlensäure entweicht, darauf erst stärker bis zum ordentlichen Schmelzen bei Rotglühhitze (nur ca. ein Drittel der Tiegelhöhe darf wirklich glühen).[2] Man achte hierbei sorgfältig auf Verwendung einer tadellos leuchtfrei brennenden Flamme, um jede Einwirkung reduzierender Gase auf den Tiegelinhalt vollkommen auszuschließen. Nach 10—15 Minuten langem Schmelzen taucht man den Tiegel so glühend heiß wie möglich in kaltes destilliertes Wasser, mit der Vorsicht, den Deckelverschluß durch die Faßzange möglichst wenig zu verschieben, um das Herausspringen kleiner Schmelzpartikelchen zu verhüten. Mit kleinen Nachhilfen durch Klopfen auf die Bodenfläche und gelindes Drücken der Wandungen läßt man nun den Schmelzkuchen in eine große Berliner Schale fallen, fügt entsprechende reichlichere Mengen von reiner konz. Salpetersäure und heißem Wasser hinzu und verdampft das ganze auf dem Wasserbade unter fleißigem Zerkleinern der nach und nach

[1] Von Desaga in Heidelberg zu beziehen.

[2] Enthält ein Silikat organische Substanz, so ist es zunächst bei gelinder Glühhitze davon zu befreien und nun erst mit dem zugeschütteten Bleikarbonat zu mischen.

zerfallenden und immer weicher werdenden Schmelzstücke, bis am Ende bloß mehr oder weniger hellfarbige Kieselsäureflocken in der Flüssigkeit umherschwimmen. Inzwischen hat man auch den nur einen geringen Anflug bildenden Schmelzrest im Platintiegel mit Wasser und etwas starker Salpetersäure in ein kochendes Wasserbad gesetzt, worauf nach kurzer Zeit die erhaltene Lösung inkl. etwas Kieselsäure mit der Hauptmenge vereinigt werden kann. Die auf dem Wasserbade scharf getrocknete Salzmasse durchfeuchtet man nochmals mit wenigstens 20—25 ccm konz. Salpetersäure und dampft von neuem zur Staubtrockne ein. Dieser Rückstand wird nach dem Erkalten mit 10 ccm konz. Salpetersäure angefeuchtet, zehn Minuten ruhig damit stehen gelassen, hierauf mit 75—100 ccm Wasser versetzt, $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und nun von der Kieselsäure abfiltriert, welche man schließlich mit kochendem Wasser sorgfältigst auswäscht, anfänglich unter gleichzeitigem Zusatz von etwas Salpetersäure. Das Filtrat von der Kieselsäure wird in der Kälte mit einem reichlichen Überschuß von konz. Salzsäure versetzt zur Abscheidung der Hauptmenge des Bleies als Chlorid, welches letztere man nach dem Absetzen unter Saugen abfiltriert und mit kalter Salzsäure (1 Vol. konz. Salzsäure: 1 Vol. Wasser) auswäscht. Das Filtrat hiervon dampft man von neuem in einer geräumigen Schale zur Trockne, vorzugsweise um alle vorhandene freie Salpetersäure völlig zu entfernen. Der hierbei bleibende Rückstand wird mit 30 ccm verdünnter Salzsäure (1:4) und ebenso viel Wasser versetzt, 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und erkalten gelassen, worauf man noch vorhandene geringe Mengen Bleichlorid auf einem gut durchlässigen Filter sammelt und mit kaltem Wasser rasch auswäscht. Das jetzt resultierende Filtrat enthält nur noch unbedeutende Mengen von Blei, welche endlich mit Schwefelwasserstoff quantitativ ausgefällt werden müssen. Man leitet zur sicheren Erreichung dieses Zweckes zuerst das Gas kalt ein, erwärmt später noch einige Zeit, bis sich das gebildete Bleisulfid gut abgesetzt hat, und läßt schließlich die Flüssigkeit im Schwefelwasserstoffstrome erkalten. Der meist geringe Niederschlag wird abfiltriert und mit warmem Wasser unter fortdauerndem Zusatz von frischem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen. Man hat vor allem darauf zu achten, daß die Bleiausfällung eine wirklich vollständige ist, weil sonst der weitere Gang der Analyse dadurch bei fast sämtlichen Be-

stimmungen in der unliebsamsten Weise gestört wird, bezw. ungenaue Resultate liefert. Zunächst muß man aus dem bleifreien Filtrate allen Schwefelwasserstoff durch Konzentrierung der Lösung entfernen, ehe man das Eisen durch Salpetersäure oder Wasserstoffsuperoxyd oxydiert zur Vornahme des allgemeinen Trennungsganges von Eisen, Tonerde, Mangan, Kalk, Magnesia, Kali und Natron (s. diesen).

Die Aufschließung der Silikate durch Metalloxyde bedeutet immerhin eine Zeitersparnis gegenüber der früher üblichen Art zu arbeiten (die Sodaschmelze in Verbindung mit der Flußschwefelsäurezersetzung) und kann, was die Genauigkeit der damit erzielten Resultate anlangt, mit der bewährten älteren Arbeitsweise ruhig in die Schranken treten. Allein gegenüber den unvergleichlichen Vorzügen der neuen Borsäuremethode muß auch das obige Verfahren völlig zurückstehen und wird sich nunmehr auf spezielle Fälle zu beschränken haben. Für die Aufschließung der Topase ist es deshalb noch von Wert, weil man auf diesem Wege zu einer gleichzeitigen, annähernd genauen Bestimmung ihres Kieselsäuregehalts gelangen kann, und zwar wie folgt:[1] Ungefähr 0·7—0·8 g feingepulverter Topas werden mit der fünffachen Menge Bleioxyd im Platintiegel innig gemischt und 15 bis 20 Minuten lang mäßig geglüht. Die erhaltene Schmelze wird nun schnell abgekühlt und in eine große Platinschale gegeben (S. 301), worin sie mit konz. Salpetersäure unter sorgfältigem Zerteilen so lange auf dem Wasserbade zu digerieren ist, bis sich alles Bleioxyd vollständig in das weiße Nitrat verwandelt hat. Die im Platintiegel zurückgebliebenen Reste werden für sich ähnlich behandelt und die zwei Flüssigkeiten zuletzt vereinigt. Hierauf verdampft man zur Trockne, erhitzt den Rückstand noch eine halbe Stunde im Luftschranke auf 110°, durchfeuchtet sodann die Salzmasse mit konz. Salpetersäure, verdünnt entsprechend, erwärmt von neuem und extrahiert zunächst die löslichen Salze der Hauptmenge nach mit heißem Wasser, um jetzt erst alle Kieselsäure abzufiltrieren und gut auszuwaschen. Diese Kieselsäure wird im Platintiegel geglüht und gewogen. Nach der Behandlung derselben mit Flußsäure und Schwefelsäure u. s. f. beträgt der Rückstand 0·0060 g,[2] wovon ein kleiner Teil (0·0005 bis

[1] Zeitschr. f. anorg. Chem. 6, 321.

[2] Die nach dem Ammonkarbonatverfahren isolierte Kieselsäure hinterließ im Mittel 0·0050 g Rückstand.

0·0010 g) aus Tonerde, die Hauptmenge aber aus Bleisulfat bestand.

Außer dieser Bestimmungsart der Kieselsäure im Topas ist noch die Ammonkarkonatmethode durchführbar, bestehend in der Aufschließung des Topases mit der sechsfachen Menge Kaliumkarbonat, Behandlung der Schmelze mit heißem Wasser, wiederholter Fällung des löslichen Teiles mit Ammonkarbonat etc. (vgl. S. 378), ein jedenfalls sehr mühsames und zeitraubendes Verfahren. Im Durchschnitt fallen die letzteren Kieselsäurewägungen um 0·5—1 Proz. höher aus als diejenigen der Bleioxydschmelze. Allein die letztere liefert den deutlichen Beweis, daß bei Gegenwart von starker Salpetersäure sich aus den vorliegenden Gemischen von Kieselsäure und Flußsäure oder Fluorid kein Siliciumfluorid entwickelt. Ob wirklich sehr kleine Mengen an Kieselsäure bei der Bleioxydmethode verloren gehen, kann sich erst aus einer größeren Anzahl von Bestimmungen sicher ergeben, welche dann auch zur Umgehung eines etwa noch vorhandenen Fehlers führen werden. Nach Einführung der Borsäuremethode in die Gewichtsanalyse besitzen jedoch alle diese Bestimmungen nur noch ein ausschließlich wissenschaftliches Interesse.

Anm. 1. Für die Isolierung der Kieselsäure in dem Topas unter Zuhilfenahme der Sodaaufschließung ist noch ergänzend zu bemerken, daß sich die Hauptmenge derselben bei dem in Wasser unlöslichen Teile der Schmelze befindet. Mit diesem werden die sämtlichen Ammonkarbonatniederschläge vereinigt und alles gemeinschaftlich mit überschüssiger Salzsäure behandelt, eingetrocknet u. s. f. (S. 283). Die einzelnen mit der Säure extrahierten und ausgewaschenen Filter sind aufzubewahren und zusammen zu veraschen und der Rückstand nach Abzug der Filteraschen als Kieselsäure anzusprechen (mit Flußsäure zu prüfen!).

Anm. 2. Da wo viel Filteraschen die Genauigkeit des Resultates mit beeinflussen, spielt ein minimaler und zuverlässig festgestellter Aschengehalt derselben eine Hauptrolle. Die früheren Analytiker mußten sich selbst ihre sogenannten quantitativen Filter herstellen, indem sie das in verschieden große Scheiben zerschnittene Filtrierpapier mit angesäuertem Wasser (ein Reagensglas konz. Salpetersäure[1] auf einen Liter Wasser) extrahierten (eintägiges Stehenlassen mit demselben in großen Schalen oder Bechergläsern), danach durch anhaltendes Dekantieren (unter Auspressen) wuschen, bei mäßiger Hitze (70—80°) wieder trockneten und nun von je 5—10 Stück derselben Aschenbestimmungen zur Gewinnung von Mittelwerten ausführten, alles Operationen, welche nicht bloß peinlichste Sorgfalt, sondern auch viel Zeit erforderten. Für besondere wissenschaftliche Untersuchungen wurde

[1] Salzsäure ist nach Bunsen weniger ratsam, weil die Cellulose unauswaschbares Cl (also chemisch gebundenes) zurückhält.

eine kleinere Auswahl von Filtern extra einer Flußsäurebehandlung in Platinschalen unterworfen u. s. f. Wer sich diese Arbeit sparen wollte, begnügte sich mit schwedischem Fließpapier, das infolge seiner Herstellung unter Benutzung eines außergewöhnlich reinen Betriebswassers nur Spuren von fixen Salzen enthielt. Aller Mühewaltungen in Erledigung der so wichtigen Filterfrage sind wir gegenwärtig enthoben durch die fabrikmäßige Darstellung quantitativer Filter von Schleicher & Schüll in Düren a. Rhein und anderen Firmen, welche selbst im Gebrauch für die subtilsten Analysen nichts zu wünschen übrig lassen. Es gibt jetzt im Handel alle Arten von Papier und Formen mit völlig zuverlässigen Aschenangaben. Bei Analysen wissenschaftlich sehr verantwortlicher Natur, wie Atomgewichtsbestimmungen etc., wird man stets eigene Kontrollen über die garantierten Zahlenangaben der Handelsware anstellen, oder sich selbst eine Anzahl quantitativer Filter präparieren.

Anm. 3. Gegen die Benutzung von Wismutoxyd an Stelle des Bleikarbonats bezw. Bleioxyds ist im allgemeinen nichts zu entgegnen, nur läßt sich reines Wismutoxyd schwieriger darstellen als Bleikarbonat; außerdem wissen wir noch nicht, was alles eine große Masse von basischem Wismutnitrat bezw. -sulfid mitzureißen vermag. Wismutnitrat anstatt des Oxyds zur Schmelze zu nehmen, halte ich für unrationell, da die bei dem Erhitzen in übermäßigen Quantitäten entweichenden Stickoxyde feste Substanz mechanisch fortführen (vgl. S. 37) und die frei werdenden Gemenge von salpetriger Säure, Stickstoffdioxyd etc. auch das Platin angreifen.

Anm. 4. Die Bleikarbonatmethode liefert in wirklich erfahrenen und geübten analytischen Händen zuverlässige Resultate, aber man kann wohl zugestehen, daß sie nicht leicht in ihrer Ausführung ist. — Die praktische Bedeutung der Aufschließung mit Metalloxyden ist durch Auffindung der Borsäuremethode vollkommen in den Hintergrund gedrängt worden.

Chromeisenstein.

Da schmelzende Borsäure unter den gewöhnlichen Verhältnissen das Chromoxydeisenoxydul nicht zersetzt, schließt man denselben entweder mit Salzsäure unter Druck (S. 292)[1] oder durch Glühen mit der zehnfachen Menge Soda auf. Zu letzterem Zweck benutzt man eine flache Platinschale mit steilen und hohen Rändern (Ber. X, 10 u. 343), um durch Mitwirkung des Luftsauerstoffs eine rasche vollständige Oxydation zu Chromsäure zu erreichen. Im bedeckten Platintiegel geht die Chromatbildung nur sehr langsam von statten (1—2 stündiges Schmelzen vor dem Trommelgebläse) und setzt zudem ein überaus feines Pulver voraus.

[1] Die Aufschließung mit Schwefelsäure 4:1 T. kann für die quantitative Bestimmung der Chromeisensteinbestandteile nicht empfohlen werden, da diese Säure den Gang der Analyse erheblich erschweren würde.

Am allerbesten hat sich mir die Benutzung eines geräumigen Platintiegels und direktes Einleiten von trockenem Sauerstoffgas durch dessen durchbohrten Deckel bewährt. Man beginnt mit dem Zuleiten des Gases erst, wenn die Schmelze ruhig fließt.

Heinrich Rose schmilzt das Chromerz zunächst mit 10 bis 12 Teilen Hydrokaliumsulfat ($KHSO_4$) zusammen, fügt nunmehr das doppelte Gewicht Sodasalpeter (2 : 1) hinzu und glüht neuerdings. Dabei werden aber die Tiegel stark angegriffen!

Die Analyse des Minerals erfolgt nach den im Voranstehenden entwickelten Grundlagen.

Anm. 1. Eine besondere Methode der Aufschließung der Silikate zur Ermittelung ihres Alkaligehaltes rührt von L. Smith (Ann. Chem. Pharm. **159**, 82) her. Sie beruht auf der zersetzenden Wirkung eines Gemisches von Calciumkarbonat und Ammonchlorid, womit die gepulverte Substanz erhitzt wird. Smith benutzt hierzu einen langen Zylinderplatintiegel mit Kapselverschluß, welcher in ein besonderes Stativ schräg hineingelegt wird. Das Verfahren selbst ist das folgende:

„Die abgewogene Probe des feingepulverten Silikats, $^1/_2$—1 g, wird in einem großen Achatmörser oder besser in einer glasierten Porzellanreibschale mit etwa dem gleichen Gewicht gekörnten Salmiaks innig zusammengerieben. Dazu gibt man acht Teile kohlensauren Kalk in drei oder vier Portionen, nach jedem Zusatz innig mischend. Der Inhalt der Reibschale wird auf ein glasiertes Papier entleert, das beim Mischen unter der Reibschale lag, und von da in den Tiegel geschüttet. Man klopft den Tiegel sanft auf den Tisch, damit sich der Inhalt zusammensetzt.

Der Tiegel wird jetzt in geneigter Lage in eine metallene Klammer gefaßt, oder in den oberen Teil des Trägers gesteckt, so daß $^3/_4$—1 Zoll außen bleiben. Mit einem kleinen Bunsenschen Brenner erhitzt man den Tiegel zuerst gerade oberhalb der Mischung, allmählich gegen den unteren Teil hin fortschreitend, bis aller Salmiak zersetzt ist; dies erfordert etwa fünf Minuten. Man gibt dann stärkeres Feuer, entweder mit der Gebläseflamme, oder mit dem unten beschriebenen Brenner, und erhält das Ganze 40—60 Minuten lang in heller Rotglut. Zu starke Hitze ist zu vermeiden.

Nach dem Erkalten des Tiegels findet man dessen Inhalt mehr oder weniger zusammengesintert zu einer halbgeschmolzenen Masse. Mittelst eines Glasstabes oder einer stumpfen Stahlspitze gelingt es meistens, die Masse abzulösen; man schüttet dieselbe in eine Platin- oder Porzellanschale von etwa 150 ccm Inhalt und gibt 60—80 ccm destilliertes Wasser zu. Nach einiger Zeit löscht sich die Masse und zerfällt wie gebrannter Kalk; man kann dies beschleunigen, indem man den Inhalt der Schale über der Lampe oder auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt; zugleich gibt man etwas Wasser in den Tiegel, um auch die an der Wand desselben anhängenden Teilchen los zu machen; dieses Wasser wird dann mit dem in der Schale vereinigt. Auch der Deckel des Tiegels ist abzuwaschen.

Nachdem die Masse völlig zergangen ist, kann man mit der Analyse vorangehen; im allgemeinen ziehe ich vor, die Digestion 6—8 Stunden fortzusetzen; doch ist dies nicht notwendig.

Wenn der Inhalt des Tiegels sich nicht leicht ablöst, so suche man nicht, denselben mit Gewalt los zu machen; dies könnte den Tiegel beschädigen. Man fülle dann den Tiegel zu etwa $^2/_3$ mit Wasser an, erhitze bis nahe zum Sieden und lege ihn in die Schale, so daß der obere Teil auf dem Rand der Schale aufliegt. Der Kalk löscht sich dann in dem Tiegel und kann dann leicht und vollständig in die Schale gewaschen werden; man vergesse nicht, wie zuvor angegeben, auch den Deckel des Tiegels in die Schale abzuwaschen.

Wir haben jetzt den Kalküberschuß zu Hydrat gelöscht, etwas Kalk in Verbindung mit Kieselsäure und anderen Bestandteilen des Silikats in sehr feiner Zerteilung. In Lösung befindet sich der Überschuß des bei der Operation entstandenen Chlorcalciums und die Gesamtmenge der in dem Mineral enthaltenen Alkalien als Chloride. Man hat jetzt nur zu filtrieren und den Kalk als Karbonat abzuscheiden, um nichts zurückzubehalten als die Chloride der Alkalien. Man bringt daher den Inhalt der Schale auf ein Filter — für die oben angenommenen Mengen wählt man zweckmäßig ein Filter von 3—$3^1/_2$ Zoll Durchmesser — und wäscht gut aus; das Waschen geht rasch, es erfordert etwa 200 ccm Wasser. Für die Bestimmung der Alkalien hat der Rückstand auf dem Filter keine weitere Bedeutung, es sei denn, daß man sich durch erneutes Glühen überzeugen will, ob er noch Alkali enthält. Wenn nur sehr wenig des Minerals zur Verfügung steht, kann man wohl diesen Rückstand zur Bestimmung anderer Bestandteile benutzen.

Das Filtrat enthält in Lösung alles Alkali des Minerals, etwas Chlorcalcium und kaustischen Kalk; man gibt es in eine Schale und fügt eine Lösung von reinem kohlensaurem Ammoniak zu (man braucht etwa $1^1/_2$ g dieses Salzes). Aller Kalk fällt als Karbonat nieder; man filtriert dieses jedoch nicht unmittelbar ab, sondern dampft erst die Flüssigkeit im Wasserbade bis auf etwa 40 ccm und gibt dann von neuem etwas kohlensaures Ammoniak und einige Tropfen Ätzammoniak zu, um die kleine Menge Kalk, welche durch Einwirkung des Salmiaks auf den kohlensauren Kalk wieder in Lösung gegangen ist, niederzuschlagen; man filtriert jetzt durch ein kleines Filter (zwei Zoll), welches sofort sorgfältig mit wenig Wasser gewaschen wird. Das Filtrat wird in einem kleinen Becherglas aufgefangen. Nachdem man sich durch einen Tropfen kohlensauren Ammoniaks überzeugt hat, daß kein Kalk mehr in Lösung ist, dampft man auf dem Wasserbade in einer tarierten Platinschale ein, in welcher die Alkalien gewogen werden. Die Schale fasse etwa 60 ccm und werde während des Eindampfens nie über $^2/_3$ gefüllt.

Nachdem das Filtrat zur Trockne gebracht ist, wird der Boden der Schale abgetrocknet und auf einem geeigneten Träger mit der Bunsenschen Flamme sehr gelinde erhitzt, um den Salmiak zu vertreiben. Es empfiehlt sich, die Schale mit einem dünnen Stück Platin zu bedecken, um jede Möglichkeit eines Verlustes durch das Verknistern des Salzes zu vermeiden. Nachdem der Salmiak durch allmähliche Steigerung der Hitze abgetrieben, erhitzt man

die Schale bei abgenommenem Deckel zu einer Temperatur etwas unter Rotglut (den Deckel kann man leicht durch Erhitzen über der Lampe von etwa daran verdichtetem Salmiak reinigen). Die Schale wird jetzt wieder bedeckt und nach genügendem Verkühlen, jedoch bevor sie vollkommen kalt geworden, auf die Wage gebracht. Die Wägung ergibt die in dem Mineral enthaltenen Alkalien als Chloride.

Ist Chlorlithium zugegen, so muß sehr rasch gewogen werden, da dieses sehr zerfließliche Salz rasch Feuchtigkeit anzieht.

Häufig sind die so erhaltenen Alkalichloride mehr oder weniger gefärbt von etwas Kohle, die von gewissen Bestandteilen des kohlensauren Ammoniaks stammt; die Menge dieser Kohle ist in der Regel äußerst gering, so daß sie die Genauigkeit der Analyse nicht im mindesten beeinträchtigt. Bei der Auswahl eines reinen kohlensauren Ammoniaks für analytische Zwecke nehme man solche Sorten, welche sich am Licht nicht färben.

Es bleibt jetzt nur noch die Trennung der Alkalien nach den bekannten Methoden auszuführen."

Anm. 2. Die Smithsche Methode ist für den gedachten Spezialzweck nur empfehlenswert, da man die Alkalien in einer Operation bis zur Magnesia (inkl.) herab von allen übrigen Silikatbestandteilen zu isolieren vermag. Indessen hat man die größtmöglichste Sorgfalt anzuwenden, Verluste durch Alkaliverflüchtigung zu vermeiden. Eine andere Frage freilich wird die sein, ob sich auch alle Silikate durch eine bloße Trockenhitzeoperation bei schwacher Glühhitze wirklich vollständig aufschließen lassen. Übrigens lassen sich solche Analysen auch in einem einfachen recht hohen und schmalen Platintiegel mit gutem Deckelverschluß ausführen.

Anm. 3. Zu gleichem Zwecke hat man auch wasserfreies Barythydrat unter einer Decke von Bariumkarbonat empfohlen, wozu ein Silbertiegel genommen werden muß, weil der Ätzbaryt Platin stark angreift, oder auch nur kohlensauren Baryt (im Platintiegel). Bei letzterer, sehr hohe Glühhitze erfordernden Aufschließungsart sind Alkaliverluste zu befürchten.

Anm. 4. Aufschließungsversuche mit Ammoniak, sowie mit Ammonkarbonat unter Druck habe ich schon vor drei Jahren von einem meiner Schüler anstellen lassen, und zwar in einem mir von der Firma Desaga gelieferten, in etwas größeren Dimensionen als üblich hergestellten Autoklaven, in dessen Innenraum bequem kleine und tiefe Platinschalen gestellt werden konnten. Nebenher wurden auch diesbezügliche Versuche in einer Pfungstschen Aluminiumbronzebombe (Chemiker-Zeitung **1891**, 963) unternommen. Leider mußte damals durch Rückkehr meines Mitarbeiters in seine Heimat, den Vereinigten Staaten, diese Arbeit unterbrochen werden und blieb infolgedessen liegen. Inzwischen wurde ein gleichartiges Aufschließungsverfahren patentiert (Chemiker-Zeitung **1895**, 2168).

Anm. 5. Liegt für eine wissenschaftliche Untersuchung, z. B. eines Zeolithes, nur zu einer Gesamtanalyse ausreichendes Material vor, so ist mit Zuhilfenahme der Borsäuremethode die Möglichkeit ihrer Bewerkstelligung gegeben, indem man zunächst nach den Angaben auf S. 285 u. s. f. unter Benutzung eines geräumigen Platintiegels die betreffenden Wasserverluste feststellt und nunmehr den Rückstand (jedoch nicht vor dem Gebläse geglühten) mit der 8—10 fachen B_2O_3 bei fleißigem Umrühren zusammenschmilzt etc.

Vor Auffindung der Borsäuremethode habe ich einen von LENK in mexikanischen Gesteinen entdeckten Heulandit, wovon nur 0·45 g vorhanden waren, nach obigem Prinzip mit Bleioxyd aufgeschlossen und analysiert, so daß aus den erzielten Werten dessen Formel berechnet werden konnte.

Hoffentlich gelingt mir noch eine gleichzeitige direkte Ermittelung des Wassers vermittelst der Borsäureschmelze, so daß auch Silikate wie Hornblende etc. unter obwaltenden Umständen analysierbar sind.

Mitunter ist es von wissenschaftlicher Bedeutung, den in einem Gestein oder Mineralsilikat bestehenden Gehalt an in HCl löslicher Substanz neben dem darin unlöslichen Bestandteil zu kennen. Die Erledigung einer so gestellten Aufgabe soll das hier aufgeführte instruktive Beispiel der Löslichkeit des Labradors von der St. Paulsinsel in Salzsäure lehren.

Die Lieferung eines experimentellen Beitrags in der vielfach erörterten Frage, ob die als isomorphe Gemische von Natriumaluminium- und Calciumaluminiumsilikat aufzufassenden Feldspate an Salzsäure den Anorthitanteil abzugeben vermögen, oder ob die gesamte Feldspatsubstanz darin zum Teil löslich ist, war die Veranlassung zu den im nachfolgenden mitgeteilten Analysen. Die Resultate derselben sprechen zu gunsten der letzteren Ansicht.[1] Die gefundenen Differenzen im SiO_2-, Al_2O_3-, CaO- und Na_2O-Gehalte der salzsauren Lösung und des von Salzsäure ungelösten Anteils stellen sich so gering, daß ihr Ursprung wohl ausschließlich in nebensächlichen Umständen, wie nicht absoluter Frische des Materials, Angreifbarkeit des Silikats durch Natronlösung in der Wärme[2] und dergl. zu suchen ist.

I. Analyse des zu dem Versuche verwandten Feldspatmaterials.

II. Analyse der salzsauren Lösung des Feldspates.

1·5818 g Mineralpulver wurden in einer größeren, bedeckten Platinschale mit ziemlich starker Salzsäure 5—6 Stunden unter zeitweiliger Erneuerung der verdampften Säure im Kochen erhalten. Die Analyse der salzsauren Lösung lieferte folgende Resultate:

[1] Vgl. C. KLEIN: Festrede im Namen der Georg-Augusts-Universität Göttingen zur akad. Preisverteilung am 4. Juni 1886, pag. 28.

[2] Die bei dem nicht durch Salzsäure gelösten Teil des Labradors gebliebene Kieselsäure wurde demselben durch warme reine Natronlauge entzogen.

SiO_2[1] = 0·2956 g; Al_2O_3 = 0·1526 g; FeO = 0·0112 g; CaO(SrO) = 0·0750 g; MgO = 0·0007 g; Ka_2O = 0·0013 g; Na_2O = 0·0296; in Summa 0·5660 g gelöste Substanz.

III. Analyse des in Salzsäure ungelöst gebliebenen Feldspates.

Zur Analyse wurden verwandt 0·4873 g für die Bestimmung der Kieselsäure, der Tonerde etc. und 0·4460 g für die Bestimmung der Alkalien.

Das spezifische Gewicht des untersuchten Feldspates betrug 2·688 g (2·1404 g Pulver verloren im Pyknometer 0·7960 g bei 16° C.).

Der Labrador der St. Paulsinsel schmilzt vor der Lötrohrflamme zu einem hellen Glase; das Mineralpulver ist aber im Platintiegel vor der Gebläseflamme nicht zusammenschmelzbar.

Zusammenstellung der Resultate.

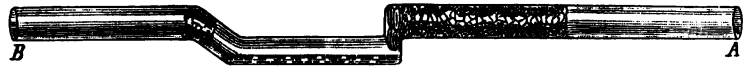
I. Analyse des zu dem Versuche verwandten Feldspatmaterials.	II. Die aus der salzsauren Lösung erzielten Werte führen auf die folgende Zusammensetzung des gelösten Feldspates.	III. Analyse des in Salzsäure ungelöst gebliebenen Feldspates.
SiO_2 = 54·09%	52·23%	54·34%
Al_2O_3 = 27·82 „	26·96 „	29·36 „
FeO = 1·50 „	1·98 „	0·22 „
MnO = Spur	Spur	Spur
CaO = 11·20%	13·25%	10·79%
MgO = 0·05 „	0·12 „	—
SrO = Spur	Spur	—
H_2O = 0·19%	—	—
K_2O = 0·43 „	0·23%	0·46%
Na_2O = 4·76 „	5·23 „	5·49 „
Li_2O = Spur	Spur	Spur
100·04%	100·00%	100·66%

Eine weitere Verwendung des erörterten Prinzips vergleiche noch Z. f. anorg. Chem. VII, 92: Über einen fluorfreien Humit.

[1] Zusammen mit der bei dem in Salzsäure unlöslichen Teil des Labradors gebliebenen, aber aufgeschlossenen natronlöslichen Kieselsäure.

Bestimmung des Wassers in Silikaten, welche dasselbe erst bei sehr hohen Glühtemperaturen vollständig abgeben, wie Turmalin, Vesuvian u. s. f. Dieselben dürfen auch gewisse Quantitäten Fluor enthalten. Gleichzeitig ist die nachfolgende Boraxmethode allgemein anwendbar.

Zur Ausführung des Verfahrens nimmt man ein 33 cm langes, starkwandiges Glasrohr aus schwer schmelzbarem Glase von 12 bis 14 mm innerer Weite, welches 10 cm oberhalb des einen Endes unter stumpfem Winkel doppelt gebogen und nach weiteren 7 cm so unter rechtem Winkel ebenfalls umgebogen wird, daß der zwischen den beiden Knieen liegende Teil einen stark verengten Gang darstellt. Zu besserem Verständnis möge Figur 52 dienen.



Figur 52.

Nachdem von der Seite *A* aus in die rechtwinklige Biegung ein Pfropfen von Glaswolle gepreßt ist, wird von der anderen Seite *B* aus 1·5—2 g wasserfreier gepulverter Borax (vgl. dessen Herstellung weiter unten) in den mittleren Teil der Röhre eingefüllt und dann in die stumpfwinklige Biegung ein Glaswollpfropfen geschoben. Hierauf klammert man die so beschickte Röhre nahe bei *B* horizontal ein und umgibt ihren mittleren Teil mit einer Asbestmuffel. Dann leitet man mit Hilfe eines Gasometers von *B* aus einen mäßig raschen Luftstrom in die Röhre, der vorher durch einen besonderen Trockenapparat von Wasser und Kohlensäure völlig befreit ist, und erhitzt nun in der Muffel $^1/_2$ Stunde auf 270—280°. Bei *A* ist ein Chlorcalciumrohr (ungewogen) zum Abschluß der Außenluftfeuchtigkeit angebracht. Hat das Thermometer $^1/_2$ Stunde obige Wärme gezeigt, so wird der Luftstrom allmählich geschlossen und die Flamme nebst Muffel entfernt. Es sei hier bemerkt, daß die Kugel des Thermometers an den mittleren Teil der Röhre in halber Höhe derselben angelegt werden muß. Die zum Austrocknen benutzte Muffel, welche als sehr praktisch empfohlen werden kann, besteht aus einem 18 cm langen, 4 cm weiten, an beiden Seiten offnen Zylinder von dünner Asbestpappe, durch zwei Längsschnitte zum Öffnen

und Verschließen eingerichtet, letzteres unter Anwendung von Drahtligaturen. Im oberen Teile befindet sich eine Öffnung zur Einführung des Thermometers. Bei Ausführung vieler Analysen dürfte die Benutzung einer gleichgestalteten Muffel von Nickelblech mit Asbesteinlage anzuraten sein, da der Asbest für sich bald unbrauchbar wird. Nach dem vollständigen Erkalten der Röhre entfernt man mittels Glasspirale oder Platindrahthaken den Glaswollpfropfen aus dem stumpfwinkligen Knie und bringt hierauf unter Zuhilfenahme einer Papiermulde und einer Federfahne 0·5—1 g Silikat zu dem Borax. Die aufs feinste gepulverte Substanz wird vorher zur Entfernung etwa mechanisch anhängender Feuchtigkeit wenigstens $^1/_2$—1 Stunde lang über ausgetrocknetem Sande im geöffneten Wägegläschen liegen gelassen. Eine richtige Mischung der Substanz mit dem Borax geschieht am schnellsten durch rotierende und stoßende Bewegungen mit einer Platinspirale. Ist die Mischung vollendet, so wird der Glaswollpfropfen wieder an seinen alten Platz befördert, die Röhre bei *B* mit dem Trockenapparat verbunden und bei *A* ein gewogenes Chlorcalciumrohr mit dem ungewogenen vertauscht, letzteres aber wieder als Schutzrohr verwertet. Soll nicht bloß eine Wasserbestimmung, sondern auch eine Kohlensäurebestimmung gleichzeitig zur Ausführung kommen, so hat man zwischen den beiden Chlorcalciumröhren ein gewogenes Natronkalkrohr einzuschalten. Man leitet nun aus dem Gasometer einen nicht zu raschen Luftstrom durch den Apparat und erhitzt den mittleren Teil der Röhre durch einen Flachbrenner. Um ein Zerspringen der Röhre sicherer zu vermeiden, erwärme man zuerst durch Fächeln mit der Flamme die rechtwinklige Doppelbiegung und darauf erst das Boraxgemisch. Schon nach einigen Minuten erhält man eine gleichmäßige Schmelze, welche unter geringem Schäumen das entstehende Wasser entläßt. Die Schmelze erscheint völlig klar und je nach der Natur der angewandten Substanz farblos oder etwas gefärbt. Sollte es vorkommen, daß keine gleichmäßige Mischung der Substanz mit dem Borax erzielt wird, so kann unter Umständen die Aufschließung mittels Flachbrenners unvollständig ausfallen. Man ist dann gezwungen, die trüben Stellen der Röhre eine kurze Zeit mit der beweglichen Gebläseflamme zu erhitzen, wodurch sich leicht dieser Fehler beseitigen läßt. Das entweichende Wasser, welches sich an den kaltgebliebenen Teilen der Röhre als sichtbarer Beschlag oder, bei größeren Mengen, in

Tröpfchen ansetzt, wird unter Benutzung einer zweiten Flamme in das Chlorcalciumrohr getrieben. Man beachte am Schluß der Analyse, daß der Flachbrenner nicht vor der vollständigen Beendigung des Versuches entfernt werden darf, da die Schmelzstelle beim Abkühlen sogleich zerspringt. Man entfernt daher die Chlorcalciumröhren, während die Schmelze noch glüht, und unterbricht jetzt erst den Luftstrom. Das Chlorcalciumrohr wird nach Verlauf einer Stunde gewogen.

Liegt eine fluorhaltige Substanz vor, wobei auch flüchtige Fluoride in der Glühhitze entweichen, so wird hinter dem Glaswollpfropfen in der Richtung nach *A* zu eine 7—8 cm lange Schicht grobkörniges Bleichromat bei der anfänglichen Füllung der Röhre mit angebracht, die man gleichfalls durch Glaswolle abschließt. Alsdann muß das Bleichromat mit dem Borax zusammen in der Muffelhitze vorgetrocknet und während der Schmelzoperation selbst durch eine kleine Extraflamme warm gehalten werden, wodurch geringe Mengen etwa flüchtiger Produkte hier vollständig zurückbleiben. Statt grobkörnigen Bleichromats kann auch reines, vorher geschmolzenes Bleioxyd als höchst wirksame Absorptionsschicht benutzt werden.

Der zu verwendende, entwässerte Borax wird folgendermaßen dargestellt. Reiner kristallisierter Borax wird in einem großen Platintiegel, bei größeren Mengen in einer Platinschale, erhitzt, bis ein kleiner Teil zu Boraxglas zusammengeschmolzen ist. Der darüber befindliche gebrannte Borax wird in einer Reibschale gepulvert, abermals in das Platingefäß gegeben und 15 Minuten bei schwacher Rotglut mit einem dicken Platindraht umgerührt, um alles Pulver sicher von jeder Spur Wasser zu befreien. Dieses Präparat gibt man noch warm in ein gut schließendes Glasstöpselglas und bewahrt es im Exsikkator über Schwefelsäure auf. Man tut gut, eine nicht zu große Quantität davon vorrätig zu halten, da das Salz aus der Luft allmählich wieder Wasser aufnimmt. Ein gebrannter Borax, der einige Zeit gestanden hat, muß kurz vor dem Gebrauche nochmals ausgeglüht werden. Geschmolzenes und gepulvertes Boraxglas bietet dem nur bis zum Entwässern erhitzten Boraxpräparat gegenüber keinerlei Vorzüge; es hat sich das letztere als praktischer in seiner Verwendung herausgestellt.

Modifikation der vorausstehenden Methode für den Fall, daß die zur Analyse vorliegende Substanz zu noch weiteren Bestimmungen benutzt werden soll (gleichfalls allgemein anwendbar).

Zu diesem Zwecke nimmt man eine 50 cm lange dünnwandige Röhre aus schwer schmelzbarem Glase, gibt 1·5 g Borax, welcher nach der vorhin beschriebenen Weise entwässert ist, in ein 7·5 cm langes und 1·25 cm hohes Platinschiff und schiebt dasselbe in die Mitte der Röhre. Um die Diffusion der Luft nach rückwärts möglichst zu hindern, wird ein Glaswollpfropfen hinter dem Schiffchen angebracht. Die so beschickte Röhre wird dann in einen kurzen Verbrennungsofen gelegt und auf der einen Seite mit dem Trockenapparat der Luftzufuhr, auf der anderen Seite mit einem Chlorcalciumröhrchen verbunden. Behufs Entfernung der Feuchtigkeit in der Röhre wird die Stelle, wo das Platinschiff sich befindet, $^1/_2$ Stunde lang gelinde unter Hindurchführung eines mäßigen Luftstromes erhitzt. Um hierbei die Entstehung einer zu hohen Temperatur wirksam zu vermeiden, wodurch das Boraxpulver in dem Platinschiff zusammensintern würde, empfiehlt es sich, nur die eine Seite des Ofens durch Kacheln zu schließen, event. dieselben ganz fortzunehmen. Nach Ablauf der erforderlichen Zeit läßt man dann unter Abstellung der Luftzuleitung die Röhre erkalten und gibt darauf die gewogene Substanz, welche vorher $^1/_2$ Stunde lang in einem Sandexsikkator aufgehoben war, in das Platinschiff zu dem Borax, mischt beide Substanzen sofort und rasch mit einer kurzen Platindrahtspirale und bringt das Schiffchen und den Glaswollpfropfen wieder an die vorige Stelle. Das ungewogene Chlorcalciumrohr wird jetzt mit einem gewogenen vertauscht, das erstere als Schutzrohr an das letztere angefügt und alsdann der Glühprozeß begonnen. Um ein Zerspringen der Röhre zu vermeiden, werden die Flammen des Ofens anfangs klein gehalten und nur allmählich vergrößert u. s. f. Falls die Substanz nicht fluorhaltig und demgemäß keine Vorschicht von gekörntem chromsauren Blei (zwischen Glaswolle abgeschlossen) nötig ist, werden nur die Flammen unter dem Schiffchen benutzt und die Kacheln an dieser Stelle auf beide Seiten gestellt, der übrige Teil der Röhre aber vollständig frei gelassen. Anderenfalls aber wird eine kleine Flamme unter der ca. 5 cm langen Bleichromatvorlage angezündet und diese nur einseitlich abgeschlossen. Der Verlauf der Auf-

schließung erfolgt im allgemeinen zwar etwas langsamer als bei Anwendung der früher beschriebenen Methode, indes ist der erzielte Vorteil (Weiterbenutzung der Schmelze und Erhaltung des Rohres für mehrere Bestimmungen) doch derartig, daß dieser kleine Nachteil nicht weiter in Betracht kommt. Bei Ersetzung des Natriumborats durch Borsäureanhydrid läßt sich vielleicht mit derselben Substanzmenge eine vollständige Analyse durchführen.

Vor allen Dingen ist bei der Ausführung obiger Modifikation darauf zu achten, daß die Mischung der Substanz mit dem Borax eine sehr innige ist, da die Anwendung der Gebläseflamme nicht stattfinden kann und alsdann bei mangelhafter Mischung die Wasserbestimmung fehlerhaft wird. Ferner mag noch bemerkt werden, daß die Mischung vor Einführung des Platingefäßes in das Rohr durch vorsichtiges Klopfen auf eine Unterlage möglichst gleichmäßig und fest auf den Boden des Schiffchens zu verteilen ist, da man hierdurch einen weit schnelleren und gleichmäßigeren Verlauf der Aufschließung erreicht. Die vollständige Aufschließung des Minerals wird nach dem gleichmäßigen, klaren Aussehen der Schmelze beurteilt. Nach beendeter Operation läßt man noch ca. 5 Minuten unter Erwärmung der ganzen Röhre mit einem Bunsenbrenner die Luft durch den Apparat streichen, um die letzten Spuren von Wasser aufzufangen.

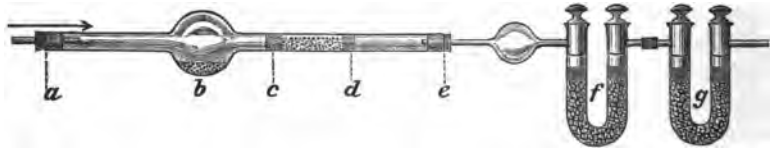
Nicht außer acht zu lassen ist, daß man die gewogenen Absorptionsröhrchen vor dem Wägen 15—20 Minuten der Temperatur des Wägezimmers aussetzt.

Die Bleioxydmethode.

Enthält ein Mineral größere Mengen Fluor, wie beispielsweise der Topas, so hat sich die Aufschließung desselben mit reinem Bleioxyd als sehr vorteilhaft bewährt.

Das Prinzip dieser Methode beruht darauf, daß man das Mineral mit reinem Bleioxyd zusammenschmilzt, wodurch es äußerst leicht aufgeschlossen wird, und sodann das dadurch in Freiheit gesetzte Wasser in einem gewogenen Chlorcalciumrohr auffängt. Zur Ausführung des Verfahrens benutzt man ein Kugelrohr aus Kaliglas, in dessen Kugel sich ungefähr 6 mal so viel Bleioxyd, wie die zur Analyse genommene Substanzmenge beträgt,

befindet, und dessen dem Chlorcalcium zunächst liegender Rohrteil ebenfalls eine Schicht Bleioxyd enthält. Zum leichteren Verständnis des Apparates möge die nachstehende Abbildung desselben dienen:



Figur 53.

Das Rohr *a e* ist 26 cm lang; von *a* bis zu *b* sind 11 und von *b* bis zu *e* 15 cm. Der Durchmesser des Rohres im Lichten beträgt etwas über 1 cm und der Inhalt der möglichst dickwandig geblasenen Kugel = 25 ccm. Zwischen *c d* befindet sich eine 4·5 bis 5 cm lange Schicht Bleioxyd, an jedem Ende mit einem Glaswollebausch abgeschlossen.

Die von mir benutzten Chlorcalciumröhren haben sich als sehr praktisch bewährt (s. auch S. 17). Dieselben können durch eine einfache Vierteldrehung des Hahnes geöffnet und geschlossen werden. Das für die Wasseraufnahme bestimmte Rohr *f* wird mit einem Kugelrohr versehen, damit man das bei der Reaktion auftretende Wasser deutlich wahrnimmt. Die Glasstöpsel müssen derartig sorgfältig und tief eingeschliffen sein, daß man dieselben für einen sicheren Verschluß nicht erst einzufetten braucht, was leicht zu Versuchsfehlern führt. Das nur als Schutz dienende Rohr *g* wird nicht gewogen.

Nachdem man das Rohr mit dem Bleioxyd vollständig beschickt und letzteres durch Erhitzen in einem wasserfreien Luftstrome u. s. f. getrocknet hat, schreitet man zu der Einfüllung der Substanz. Von dem feingepulverten Topas werden ungefähr 0·5—0·6 g angewandt. Zum Zweck des Einfüllens bedient man sich einer engen, aus Glanz- oder Schreibpapier gefalteten, etwa 12—14 cm langen Rinne. Sie wird hinreichend tief in das Rohr eingeschoben und das im Einschliffröhrchen gewogene Pulver auf den außerhalb befindlichen längeren Teil derselben zweckmäßig verteilt aufgeschüttet. Sodann führt man die Vorrichtung so weit in das Rohr ein, bis das Vorderende in die Mitte der Kugel gelangt ist, worauf man das Pulver mittels einer elastischen Federfahne in die Kugel selbst befördert. Durch schließliches

Umdrehen der Mulde, rotierende Bewegungen mit dem Federbart und andere geschickte Manipulationen läßt sich das Einbringen des Analysenmaterials leicht und vollständig erreichen.

Jetzt wird das Rohr verschlossen und das Silikat mit dem Bleioxyd durch eine ab und zu stoßweise zwischen dem Daumen und Zeigefinger der linken Hand ausgeführte Rohrdrehung recht innig gemischt. Dieses Mengen kann auch durch einen passend hergerichteten Drahthaken erfolgen. Die ganze mechanische Operation des Füllens und Mischens nimmt kaum 5 Minuten Zeit in Anspruch. Sobald das Kugelrohr gefüllt und schließlich durch leises Aufklopfen mit einem Durchgangskanal über dem vorgelegten Bleioxyd versehen ist, klammert man dasselbe wieder ein und setzt es in Verbindung mit einem tadellosen Trockenapparat und diesen letzteren mit dem Gasometer, worauf die Chlorcalciumröhren vorgelegt werden. Man leitet nun einen nicht zu schnellen Luftstrom durch den Apparat und fängt die Kugel zu erhitzen an, zuerst vorsichtig, allmählich kräftiger und am Ende mit voller Flamme. Es ist zweckmäßig, zwei Brenner zu benutzen, den ersten bloß zur Schmelze und den anderen zum Forttreiben des Wassers aus der Bleioxydschicht. Der ganze Prozeß ist in ungefähr einer Viertelstunde beendet. Nach dem Löschen der Flammen läßt man das Rohr in einem gemäßigten Gasstrome sich etwas abkühlen und entfernt sodann das Chlorcalciumrohr zur späteren Wägung desselben nach etwa einer halben Stunde.

Um absolut genaue Resultate zu erzielen, erscheint es geboten, die folgenden Vorsichtsmaßregeln gewissenhaft einzuhalten.

1. Das zur Verwendung kommende gereinigte Kugelrohr muß durch Saugen und gleichzeitiges Erwärmen gut ausgetrocknet werden.

2. Das Bleioxyd muß chemisch rein und vollkommen trocken sein. Um es wasserfrei zu erhalten, glüht man zuvörderst eine größere Portion des Präparates im Platintiegel anhaltend unter fortwährendem Umrühren bis nahe zum Schmelzen, läßt es darauf im Exsikkator erkalten und bewahrt es in einer gut verschlossenen Glasstöpselflasche über Ätzkali auf.

3. Nachdem man das Bleioxyd in das Rohr eingefüllt und einen Gang für den Luftstrom hergestellt hat, trocknet man alles im Rohr befindliche Bleioxyd in einem absolut wasserfreien Luftstrome durch anhaltendes Erhitzen (ohne hierbei das Präparat

anzuschmelzen) nochmals vollständig aus und läßt sodann im Luftstrome erkalten, worauf man den Gasometerhahn zudreht und ein am Ausgange interimistisch angebrachtes Glasrohr verschließt. Unter Umständen hat man sich durch eine zweite Trocknungsprobe zu vergewissern, ob alles anhaftende Wasser wirklich aus dem Bleioxyd ausgetrieben wurde, wobei alsdann nicht der leiseste Wasserhauch im leeren Teile der Röhre entstehen darf.

Außer diesen unumgänglichen Vorsichtsmaßregeln bewahrt man zur Erlangung ganz genauer wissenschaftlicher Werte alle in Gebrauch genommenen Schläuche, Glasröhrchen und Gummistöpsel zuvor im Exsikkator auf und läßt das Topaspulver selbst vor der endgültigen Abwägung wenigstens sechs Stunden über trockenem Sand, Kali oder konz. Schwefelsäure stehen.

Anmerkung. Die Füllung der Glühröhren kann man sich wesentlich erleichtern, wenn man sich hierzu lieber breite als enge Kaliglasröhren aussucht; auch fallen dann hineingeblasene Flachkugeln um so glasdicker aus. Desgleichen ist eine größere Rohrlänge praktischer. Solche Röhren haben sich für die H_2O-Bestimmung in den Silikaten sehr bewährt (s. auch S. 20).

Bestimmung des Wassers in hygroskopischen Substanzen (allgemeine Methode).

Die folgende Abänderung des vorhergehenden Apparates gestattet, das Wasser auf eine sehr einfache und genaue Weise in hygroskopischen Körpern zu bestimmen.

Figur 54.

Der Schenkel $a\,b$ des dreifach gebogenen und in der Mitte teilweise aufgeblasenen Substanzrohres aus Kaliglas hat eine Länge von 6 cm bei einer Weite von 1·2 cm im Lichten, während

c d 2 cm lang ist. Der Inhalt des Gefäßes *A* beträgt 25 ccm. Bei *g* ist das Rohr *r* luftdicht eingeschliffen, und besonders möge man beachten, daß sich *a b* bei *b* nicht verengt, um dadurch ein glattes und vollständiges Einfüllen der Substanz zu erreichen. Zwischen *e* und *f* liegt eine 5 cm lange Schicht Bleioxyd, durch Glaswolle auf beiden Seiten zusammengehalten.

Nachdem man alle Feuchtigkeit aus dem im Ansatzrohr befindlichen Bleioxyd durch Erhitzen in einem trocknen Luftstrome ausgetrieben hat, schließt man dasselbe nach dem Erkalten einstweilen ab. Nun wird die Substanz zunächst zwischen Fließpapier möglichst gut abgepreßt und alsdann schnell in das bereits früher für sich gewogene Gefäß *A* hineingebracht, mit den Stöpseln wieder verschlossen und von neuem gewogen, worauf man durch dasselbe von einem Gasometer aus einen völlig getrockneten Luftstrom hinüberleitet und von 5 zu 5 Minuten die Wägung kontrolliert bis zu einem unveränderlichen Gewichte des Apparates. Im Verlaufe von 15—20 Minuten nimmt das Gewicht der Substanz nicht mehr ab, und es darf dann dieselbe als lufttrocken angesehen werden.

Indem man weiterhin das Schliffende *g* der Bleioxydröhre verschlossen hält, verbindet man das andere Ende derselben mit den Chlorcalciumröhren. Unmittelbar hierauf schüttet man zu der Substanz in *A* die 6fache Menge ihres Gewichtes an frisch getrocknetem Bleioxyd und mengt durch vorsichtiges Schütteln und Klopfen auf die Handfläche so gut wie möglich. Jetzt erübrigt nur noch, das so beschickte Gefäß rasch mit den bereit stehenden Apparatenteilen in Verbindung zu bringen und das chemisch gebundene Wasser durch Erhitzen im Gasstrome etc. auszutreiben. Man bedient sich hierzu einer höchstens zollhohen, beweglichen Flamme und richtet vor allem sein Augenmerk darauf, daß sich dabei die Temperatur nicht zu hoch steigert, damit das Glas nicht gleichzeitig angegriffen wird.

Das Wasser aus hygroskopischen Substanzen, wie Calciumchlorid, Magnesiumchlorid, Thoriumbromid etc. ist in Wirklichkeit bei relativ niederen Hitzegraden vollständig austreibbar. Durchschnittlich gelingt solches unter den hier angegebenen Bedingungen in etwa 15—30 Minuten. Die bei dem Erhitzen von Halogenen gleichzeitig entweichenden Säuremengen werden von dem überschüssigen Bleioxyd vollkommen sicher zurückgehalten. Der im obigen beschriebene Apparat besitzt den großen Vorzug,

daß seine Einzelteile rasch auseinandernehmbar, verschließbar und ebenso schnell wieder zusammenfügbar sind, wodurch eine Einwirkung der feuchten Luft auf die Substanz nach Möglichkeit ausgeschlossen erscheint.

Die früheren Aufschließungen der Silikate vermittelst Kalium-Natriumkarbonats (s. S. 335 sowie das Folgende) und Bleichromats[1] behufs Ermittelung ihres genauen Wassergehaltes sind in der Ausführung weniger einfach wie die im vorausgehenden aufgeführten Methoden.

Außer den oben näher beschriebenen Wasserbestimmungsmethoden besitzen wir noch das Verfahren von E. Ludwig und L. Sipöcz,[2] welche das betreffende Silikat in einem mit übergreifendem Deckel geschlossenen Platinschiff mischen, darauf in ein Porzellanrohr schieben und darin bei 130° (Kupferschrank mit Seitentuben) besonders vortrocknen, ehe sie das Ganze auf dem Verbrennungsofen zusammenschmelzen und das nun chemisch befreite Wasser im gewogenen Chlorcalciumrohr auffangen. Die Methode hat mir früher stets brauchbare, indes relativ hohe Zahlenwerte geliefert. Es gehört viel Übung dazu, die Methode sicher zu handhaben, und ziehe ich daher jetzt meine einfacher ausführbare und versuchsfehlerfreie Boraxmethode (S. 353) entschieden vor. Bei dem Mischen eines Silikatpulvers mit trocknem Kalium-Natriumkarbonat wird offenbar Feuchtigkeit angezogen, d. h. gleichzeitig auch chemisch gebunden, und ob solches Wasser bei 130° wirklich vollständig wieder austreibbar ist, erscheint zweifelhaft, da die letzten Wasserspuren aus calcinierter Pottasche erst bei schwacher Glühhitze entweichen. Außerdem erwärme ich überhaupt nicht das Analysenmaterial vor der eigentlichen Wasserbestimmung, zumal im Gemisch mit einem chemisch darauf einwirkenden Körper, und halte es für richtiger, hierzu nur lufttrockne Substanz zu nehmen (S. 286).

Besagten kleinen Versuchsfehler in der Ludwig-Sipöczschen Methode vermeidet Gooch durch Ausführung der Silikataufschließung mit Soda in einem Platintiegel besonderer Konstruktion unter gleichzeitigem Darüberleiten trockner Luft.[3] Diese Methode liefert genaue Resultate. Es steht ihr nur der teure Tiegel und

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **22**, 221.

[2] Mineralog. Mitteil. von Tschermak 1875. S. 211 und Z. f. anal. Chem. **17**, 206 und 207.

[3] Riggs: Americ. Journ. of science. Vol. **35**, Jan. 1888.

dessen in Verbindung mit einem Metallrohr sehr zerbrechlicher Glasrohraufsatz entgegen. Eine weitere Verwertung des Apparates beabsichtige ich in dem Benutzen desselben für die Borsäureschmelze, womit man alsdann imstande sein würde, eine vollständige Silikatanalyse inklusive Wasserbestimmung bei ein und derselben Substanzmenge durchzuführen, was bei kärglich vorhandenem Material wissenschaftlich wichtig wäre.[1]

Bestimmung der Phosphorsäure [CX].*

Hierzu sind die folgenden Lösungsvorschriften (Rezepte) erforderlich:

1. Molybdänlösung. — Man gibt 150 g molybdänsaures Ammoniak in einen Literkolben, löst es in 500—600 ccm warmem Wasser unter Umschwenken und eventuellem Zufügen einiger Kubikzentimeter konz. Ammoniak, kühlt unter dem Wasserstrahl wieder ab, füllt bis zur Marke und gießt nun die Flüssigkeit in 1 Liter ($2^1/_4$—$2^1/_2$ Literstandflasche) reine Salpetersäure von 1·20 Dichte (nicht umgekehrt die Säure in das Ammonmolybdat!).

Enthält das vorliegende Präparat Phosphorsäure, so muß man die Lösung 24—48 Stunden warm stehen lassen und danach von dem ausgeschiedenen Niederschlage abhebern (Heber am Eintauchende nach aufwärts umgebogen), während man den Flaschenrest durch einen mit Glaswolle lose verstopften Trichter filtriert (vgl. auch S. 11).

Anwendung: 0·1 g P_2O_5 braucht 100 ccm Mo-L. zur vollständigen Ausfällung.

2. Verdünnte Mo-Lösung. — 80 Mo-L. 1. + 20 Salpetersäure + 100 Teile Wasser.

3. Ammonnitratlösung: a) konz. (750 g pro Liter); b) verdünnte (100 g pro Liter).

4. Magnesiummixtur: 55 g kristallisiertes Magnesiumchlorid werden zusammen mit 70 g Salmiak in 650 ccm Wasser gelöst (Literkolben) und mit Ammoniak von 0·96 D. bis zur Marke aufgefüllt. Anwendung: 0·1 g P_2O_5 braucht 10 ccm Mg-M. zur Ausfällung.

5. Zitronensäurelösung. — 500 g Zitronensäurekristalle (mit 1 Mol. Kristallwasser) werden mit Wasser zu 1 Liter gelöst.

[1] Auch Brush und Penfield haben eine brauchbare Wasserbestimmungsmethode in Am. Journ. Soc. 1894 Bd. 48, S. 33 und Zeitschr. f. anorg. Chem. 1894 Bd. VII, 22 beschrieben.

Das 4 Mol. Kristallwasser enthaltende Handelspräparat verlangt pro Liter 628·6 g Säure (1 g $C_3H_4(OH)(CO_2H)_3 + H_2O$ = 14·5 ccm Normalkali; Indikator = 2proz. Phenolphtaleïn).

6. Ammonzitratlösung zur Bestimmung der löslichen Phosphorsäure.

a) Wagners Lösung. — 150 g Zitronensäure werden in Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisiert, nun mit 10 g Zitronensäure wieder angesäuert und auf 1 Liter Flüssigkeit gebracht.

Man benutzt auch eine verdünnte Zitratlösung 1:4 Vol. H_2O.

b) Petermanns Lösung. — Man löst 50—100 g Zitronensäure in Wasser, fügt so viel Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit eine entschiedene, aber nicht unnötig starke alkalische Reaktion aufweist △ und bringt sie alsdann auf eine Dichte von 1·09.

I. Die direkte Ausfällung als Ammonmagnesiumphosphat.

Vorausgesetzt sind die Alkaliphosphate resp. freie Phosphorsäure, und zwar im dreibasischen Zustande. Pyrophosphorsäurehaltige Präparate z. B. liefern flockige, in Ammon etwas lösliche Niederschläge.

Man versetzt die neutrale oder schwach saure, nicht sehr verdünnte Lösung (30—50 ccm) von 0·5—0·75 g Substanz mit überschüssigem Ammon, 15—20 ccm Salmiaklösung 1:10, Magnesiamixtur in mäßiger, jedoch nicht gar zu überschüssiger Menge und am Schluß allmählich mit 7—12 ccm Ammonflüssigkeit, worauf man absetzen läßt und auf Ausgefälltsein prüft. Die Weiterbehandlung des Niederschlags erfolgt genau wie auf S. 13.

Man beachte hier besonders, daß die Ausfällung mit Magnesiumchlorid rationeller als die mit Magnesiumsulfat ist, da sich im letzteren Falle dem Niederschlage gern basisches Magnesiumsulfat beimengt. Hat man überhaupt die Fällung bei zu hohen Zahlen etc. als unrein anzusehen, so löst man nochmals in Salzsäure, um die Ausscheidung unter vorherigem Zusatz von etwas Magnesiamixtur zu wiederholen. Überschüssiges Magnesiumchlorid ist hier absolut erforderlich, weil sonst kleine Mengen Ammonmagnesiumphosphat in Lösung bleiben.

II. Die Molybdänmethode.[1]

Voraussetzung ist die Gegenwart der Phosphorsäure im dreibasischen Zustande, ferner eine stark salpetersaure und kleinere

[1] Journ. prakt. Chem. **53**, 343; Zeitschr. f. anal. Chem. **12**, 239 u. **19**, 444.

Mengen von Ammonnitrat enthaltende Lösung. Sehr nachteilige Wirkungen äußern irgendwie größere Mengen von HCl und dementsprechend Salmiak, Metallchloride etc., desgleichen Sulfate und Nitrate.[1] Ganz zu vermeiden sind Weinsäure, Citronensäure und Oxalsäure, sowie deren Salze. Die Molybdänmethode gewährt den großen Vorzug der quantitativen Fällbarkeit der Phosphorsäure bei gleichzeitiger Anwesenheit von alkalischen Erden, Tonerde, Eisenoxyd und anderen Metallen.

Zur Erleichterung der Übersicht in der Ausführung soll die folgende Numerierung der Hauptoperationen beitragen:

1. Man versetzt eine salpetersaure, 50—100 ccm betragende Lösung von 0·5 g Apatit (geräumiges Becherglas oder Porzellanschale) mit 250—300 ccm Molybdänlösung;

2. den gelben körnigen Niederschlag von Ammonphosphormolybdat 20—25 Minuten auf dem Wasserbade erwärmen;

3. den Niederschlag abfiltrieren (ohne das mechanisch Festsitzende zu entfernen) und mit verdünnter Molybdän- oder Ammonnitratlösung dekantieren und auf dem Filter auswaschen;

4. den feuchten Niederschlag größtenteils mit einem schmalen Spatel oder Hornlöffelchen in das beiseite gestellte Fällungsgefäß (mit dem noch rückständigen phosphormolybdäns. Ammon) geben △, hierauf in warmem verdünnten Ammoniak 1 : 3 lösen, diese Flüssigkeit durch das gleiche Filter gießen und schließlich durch Auswaschung mit Ammoniak und heißem Wasser alles in Lösung bringen;

5. das höchstens 100 ccm messende Filtrat versetzt man unter fortwährendem Umschwenken Tropfen für Tropfen mit konz. Salzsäure, bis sich die dadurch hervorgerufene Fällung nicht mehr momentan, sondern mit einer gewissen Langsamkeit wieder auflöst (am sichersten wird man diese Manipulation mit Hilfe des Tröpfeltrichters und des Rührstabes erledigen);

6. vollkommen erkalten lassen;

7. die Fällung als phosphors. Ammonmagnesium durch behutsames, in Pausen vorzunehmendes Hinzufügen von 25—30 ccm Magnesiamixtur (je bedächtiger man zutröpfelt, desto rein kristallinischer der Niederschlag, während eine zu plötzliche Aus-

[1] Mit Ausnahme also des Ammonnitrats (siehe oben), dessen Anwesenheit sogar den schädlichen Einfluß sehr großer Mengen von Sulfaten und Nitraten aufhebt.

scheidung flockig sein kann und alsdann beim Waschen lösungsempfindlicher ist);

8. $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde stehen lassen und nunmehr so viel konz. Ammon zugießen, bis die Flüssigkeit kräftig danach riecht;

9. Weiterbehandlung wie auf S. 13 u. s. f.

Anm. 1. Bleibt das gewonnene Magnesiumpyrophosphat trotz anhaltenden Glühens schwärzlich gefärbt, so durchtränkt man es mehrmals mit stärkster rauchender Salpetersäure oder Ammonnitrat, verdampft und erhitzt von neuem vor dem Gebläse. Besonders gut wirkt hier konz. Wasserstoffsuperoxyd. Direktes Glühen im Sauerstoffstrome hat mir bei Porzellantiegeln wenig geholfen, dagegen bei Platin. Aber eine graue Farbe des Präparates kann auch von einer Verunreinigung an Molybdänoxyd herrühren; dann ist die Fällung zu wiederholen und zwar in der Weise, daß man die salzsaure Lösung langsam in überschüssiges, magnesiummixturhaltiges Ammon fließen läßt, um dadurch sicher das Molybdän in Lösung zu halten.

Anm. 2. $Mg_2P_2O_7 : P_2O_5 = a : x$ oder $a \times$ Faktor $0{\cdot}64 = P_2O_5$ in Grammen.

Anm. 3. Das Auswaschen des gelben Mo-Niederschlags mit verdünnter Mo-Lösung oder Ammonnitrat, und nicht mit Wasser, geschieht, weil er sonst trübe durch das Filter läuft.

Anm. 4. Salzsäure wirkt, abgesehen von ihrem lösenden Verhalten, auch reduzierend auf die Molybdänsäure ein.

Anm. 5. Die Fällung der Phosphorsäure nach dem Mo-Verfahren gilt als ihre genaueste Bestimmungsweise und ist bei entstandenen Differenzen die allein maßgebende (sog. Schiedsanalysen).

III. Die Zitratmethode.

Man versetzt die wässerige, salzsaure, schwefelsaure oder auch salpetersaure Lösung der Phosphate unmittelbar mit 20 ccm Zitronensäure (Rezept 5), macht alkalisch und fällt die wiedererkaltete Lösung mit überschüssiger Magnesiamixtur, und zwar hier mit der doppelten Menge gegen früher = 20 ccm pro 0·1 g P_2O_5. Die Weiterbehandlung erfolgt wie schon angegeben wurde. In den agrikulturchemischen Versuchsstationen etc. benutzt man zur Beschleunigung der Ausfällung die Turbine (S. 13) und setzt nach ihrem Gebrauch erst 10 ccm Ammon von 0·96 D. hinzu, worauf man kürzere Zeit stehen läßt, ehe man den Niederschlag sammelt.

Die Zitratmethode differiert mit der Mo-Fällung im Mittel um 0·1 Proz. und ist gleich letzterer von „der Vereinigung deutscher landwirtschaftlicher Versuchsstationen“ in deren „Vereinbarungen“ aufgenommen worden.

IV. Bestimmung der löslichen Phosphorsäure.

a) Nach WAGNER. — 5 g Superphosphat werden mittels der verdünnten Zitratlösung (Rezept 6 a) in einem Ausguß-porzellanmörser zerrieben, sodann durch Trichter in einen 500 ccm-Kolben gebracht, aufgefüllt, verschlossen, bei 15° unter häufigem Schütteln 18 Stunden stehen gelassen und schließlich durch ein trockenes Faltenfilter etwa zur Hälfte abgegossen.

α) Fällung von 50 ccm Filtrat nach der Zitratmethode III, wozu man nur noch einen Extrazusatz von 9—10 ccm der konz. Zitronensäurelösung (Rezept 5) braucht.

β) Fällung von 50 ccm Filtrat nach der Mo-Methode. Hier muß eine reichlichere Menge Mo-Lösung zur völligen Ausfällung der Phosphorsäure hinzugefügt werden, insofern die Zitronensäure etwas verhindernd wirkt, welche schädliche Beeinflussung man aber durch vorherigen Zusatz der konz. Ammonnitratlösung Rezept 3 a ($^1/_4$ des Volumens der Phosphatmolybdänmischung) aufheben kann.

b) Nach PETERMANN. — Man verreibt 5 g Superphosphat mit 25—30 ccm der Zitratlösung Rezept 6 b und spült alles in einen $^1/_4$-Literkolben, zu welchen beiden Operationen aber in Summa nicht mehr als 100 ccm der Flüssigkeit genommen werden dürfen (ein Spritzfläschchen damit füllen!). Hierauf erhitzt man das Phosphat eine Stunde lang im Wasserbade auf 35—40°, läßt erkalten, füllt auf, filtriert und fällt 50 ccm Filtrat entweder nach der Zitrat- oder nach der Mo-Methode. Im ersteren Falle sind noch 15 ccm konz. Zitronensäurelösung (5.) zugegeben.

Anmerkung. In vielen Fällen wird es erwünscht sein, die aus zitronensaurer bezw. weinsaurer Lösung mit Magnesiumchlorid gefällte Phosphorsäure unmittelbar nach dem Sammeln und Auswaschen in Salzsäure zu lösen und nochmals durch Ammoniakalischmachen dieser Flüssigkeit zu fällen (unter gleichzeitigem Zusatz einiger Tropfen verdünnter $MgCl_2$-Lösung). Die bei Gegenwart von Zitronensäure erhaltenen Niederschläge sind schön kristallinisch und daher rasch filtrierbar.

Abscheidung der bei der Mo-Methode in Lösung gebliebenen Basen.

Man versetzt das Filtrat der Phosphorsäurefällung mit überschüssigem Ammon und Schwefelammonium und digeriert so lange auf dem Wasserbade unter wiederholtem Zusatz von Ammonsulfid,

bis alles anfänglich ausgeschiedene Molybdänsulfid wieder gelöst ist. Hierauf kann man von der Schwefelammoniumgruppe trennen und diese, wie früher angegeben wurde, weiter verarbeiten (S. 48 u. s. f.). In dem Filtrat fällt man das Molybdänsulfid durch schwaches Ansäuern mit Salzsäure, filtriert, prüft mit Schwefelwasserstoffgas auf Ausgefälltsein und bestimmt nunmehr die alkalischen Erden und Alkalien.

Eine andere Art und Weise der Einrichtung des analytischen Ganges möge das auf S. 369 nachfolgende Beispiel lehren.

Bestimmung der Phosphorsäure in den Silikaten.

Man schmilzt 1 g feines Silikatpulver mit der 4—6 fachen Menge an calciniertem Kaliumkarbonat zusammen, unterzieht die Schmelze der Warmwasserbehandlung, filtriert von dem unlöslichen Teil ab und wäscht diesen 15—20 mal mit kochendem Wasser, so daß verdampfte Filtrattropfen nur noch einen spurenhaften Rückstand hinterlassen. Hierauf säuert man alles Filtrat mit Salpetersäure kräftig an, dampft zur Trockne, am Ende unter Zerdrücken der Salzkrusten, befeuchtet wiederum mit der konz. Säure und verfährt nun zur Abscheidung der vorhandenen Kieselsäure genau nach S. 283, nur mit dem Unterschiede des Ersatzes der Salzsäure durch Salpetersäure. Man hat besonderes Augenmerk auf eine möglichst vollständige Entfernung der Kieselsäure zu richten, da letztere mit Mo-Lösung gleichfalls gelbe Niederschläge liefert.

Die Fällung der Phosphorsäure etc. geschieht wie bei II S. 365 mit den einer Kleinmenge Phosphorsäure entsprechenden Modifikationen: 10—20 ccm Mo-Lösung, Auflösung des ganzen Niederschlages direkt auf dem Filter, unmittelbare Fällung des Filtrats mit Magnesiamixtur bezw. Salmiaklösung und Magnesiumchlorid etc.

Anmerkung. Apatitbeimengungen können auch dem feinen Silikatpulver durch direkte Erhitzung desselben mit Salpetersäure 1:2 entzogen werden. Das Filtrat hiervon ist dann wie oben weiter zu verarbeiten: einzutrocknen u. s. f.

Apatit[1] [CXI].*

Um gleichzeitig alle in der Glühhitze nichtflüchtigen Bestandteile des vorliegenden natürlichen Calciumphosphates in einer

[1] Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 154.

einzigen Portion zu bestimmen, hat man den folgenden analytischen Gang anzuwenden. Man löst ungefähr 0·5—0·75 g des feingepulverten Minerals in starker Salpetersäure in einer Platinschale auf, setzt 0·2—0·3 g Quecksilberoxyd hinzu und verdampft die Lösung zur Trockne. Alsdann durchfeuchtet man den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure, nimmt ihn mit einer reichlichen Menge Wasser auf, erhitzt bis zum Kochen und neutralisiert mit Ammoniak. Hierbei wird die gesamte Phosphorsäure der Hauptsache nach als $Hg_3(PO_4)_2$ und als $Ca_3(PO_4)_2$ quantitativ ausgefällt, während die Lösung (Hauptfiltrat A) noch etwas Kalk, die Alkalien und das übrige Quecksilber enthält. Man filtriert den rein weißen Niederschlag ab, wäscht ihn mit kochendem Wasser aus und glüht ihn am Ende 20 Minuten lang in einem bedeckten Porzellantiegel über der vollen Gasflamme, um das Quecksilberoxyd daraus vollständig zu entfernen. Alsdann wird der Tiegelinhalt mit verdünnter Salpetersäure erwärmt und die Lösung in ein geräumiges Becherglas gespült, wobei man beachten möge, auch den Tigeldeckel mit der erwärmten Säure sorgfältigst abzuspritzen. Die gesamte Flüssigkeit gießt man nun unter Umrühren in eine 60° heiße, noch frische Molybdänlösung in dem Mengenverhältnis von 80 Teilen Ammonmolybdat auf 1 Teil P_2O_5, was für den gegebenen Fall von ca. 0·5 g ca. 300 ccm der Molybdänlösung beträgt. Die Fällung wird alsdann auf dem Wasserbade stehen gelassen, bis sich der Niederschlag gut abgesetzt hat und die darüber befindliche Flüssigkeit farblos erscheint, worauf man abfiltrieren kann (Probe auf Ausgefälltsein vorher nicht vergessen!). Im übrigen wird der Niederschlag wie S. 365 weiter verarbeitet. Das Filtrat desselben wird jetzt bis auf ein kleines Volumen abgedampft, die hierbei fast gänzlich abgeschiedene, überschüssige Molybdänsäure abfiltriert, warm ausgewaschen und das Filtrat davon ein paarmal mit Salzsäure eingetrocknet, um die Salpetersäure möglichst zu entfernen. Sobald das geschehen ist, löst man den Rückstand mit Wasser (150—200 ccm) und etwas Salzsäure (10—15 ccm verdünnte Säure) auf und leitet in diese Flüssigkeit bei Kochhitze so lange Schwefelwasserstoffgas hinein, bis sich das ausfallende Molybdänsulfid rasch zu Boden setzt. Hierbei können sich höchst geringe Mengen Molybdänsäure reduzieren, so daß das Filtrat eine blaue Färbung zeigt. Da aber diese Spuren die nachfolgenden Trennungen nicht beeinflussen, so darf man sie vorerst außer acht lassen. Zunächst wird nach Abfil-

trierung des Molybdänniederschlages der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Abdampfen verjagt und sodann der Lösung Bromwasser zugefügt, um das Eisenoxydul, eventuell etwas Molybdänoxyd zu oxydieren. Nach Forttreibung des freien Broms fällt man Eisen und Tonerde bei Kochhitze mit einem mäßigen Überschuß von Ammoniak, filtriert ab, wäscht mit siedendem Wasser aus, glüht und wägt. Das Filtrat von Eisen und Aluminium enthält außer unbeträchtlichen Mengen von Mangan und Magnesia fast allen Kalk, aus welchem Grunde sehr anzuraten ist, den Eisentonerdeniederschlag nochmals in Salzsäure zu lösen und die Fällung mit Ammoniak zu wiederholen, auch des mitgerissenen Mangans wegen. Die nun folgende Trennung von Kalk, Mangan und Magnesia kann wie auf S. 318 vorgenommen werden. Bei der Abscheidung der Magnesia durch Quecksilberoxyd muß neben dem Mangan auf etwaige Molybdänsäurespuren Rücksicht genommen werden.

Die ganz kleinen Mengen Eisenoxyd, welche in dem Ammoniakniederschlag vorhanden waren, werden durch Aufschließen desselben mit $KHSO_4$, Reduktion zu Eisenoxydul im Bunsen-Kölbchen und Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt (vgl. Fresenius I, 274).

Das noch etwas Kalk, die Alkalien und das überschüssige Quecksilber enthaltende Hauptfiltrat A (vgl. weiter oben) wird in einer Platinschale eingedampft und der Rückstand geglüht bis das Quecksilberoxyd vollständig entwichen ist. Hierauf löst man den Rest in Salzsäure und fällt den Kalk in essigsaurer Lösung mit Ammonoxalat und das Kali mit Platinchlorid. Das Natron wird schließlich als Sulfat gewogen.

Um den Chlorgehalt des Apatits zu bestimmen, hat man das sehr feingepulverte Mineral in einer Platinschale mit silbernitrathaltiger Salpetersäure auf dem Wasserbade einige Zeit zu erwärmen, bis eine vollständige Lösung eingetreten ist unter Zurücklassung des vorhandenen Chlors als Silberchlorid.

Das Wasser wird nach der Bleioxydmethode unter gleichzeitigem Zusatz von $K_2Cr_2O_7$ direkt gewogen (S. 357) und das Fluor durch Austreibung desselben mit konz. Schwefelsäure in einem nur aus Platinteilen bestehenden Apparat, Auffangen in reiner Natronlauge und Fällung als Calciumfluorid bestimmt (S. 411).

Der oben gewählte Gang der Analyse hat sich als sehr brauchbar erwiesen und kann auch als zeitsparend empfohlen

werden. Noch möge am Schluß bemerkt sein, daß die Aufschließung des Apatits mit Bikaliumkarbonat (der sechsfachen Menge) behufs einer gesonderten Bestimmung der Phosphorsäure nicht immer nach Wunsch glatt und sicher von statten geht. Ein bloßes Schmelzen mit einem einfachen Gasbrenner genügt hier durchaus nicht, es muß jedenfalls längere Zeit mit der Gebläseflamme geglüht werden. Bleibt infolge unvollkommener Aufschließung u. s. f. Phosphorsäure bei dem in Wasser unlöslichen Teil der Kaliumkarbonatschmelze, so gibt dieser Umstand nur allzuleicht zu Verwechselungen von Calciumphosphat mit Tonerde die Veranlassung.

Beispiel mit der Berechnung der Formel.[1]

I. 0·4627 g Substanz gaben = 0·2884 g $Mg_2P_2O_7$ = 0·1846 g P_2O_5; ferner 0·0095 g Al_2O_3; 0·0028 g Fe_2O_3; 0·0012 g Mn_3O_4 = 0·0010 g MnO; 0·0126 g K_2PtCl_6 = 0·0024 g K_2O; 0·0028 g $Mg_2P_2O_7$ = 0·0012 g MgO und 0·0045 g Na_2SO_4 = 0·0017 g Na_2O.

II. H_2O-Bestimmung. — 0·5411 g gaben = 0·0026 g H_2O.

III. Cl-Bestimmung. — 0·4123 g = 0·0303 g AgCl = 0·0057 g Cl.

IV. F-Bestimmung. — 0·4953 g = 0·0104 g CaF_2 = 0·0051 g F.

Analyse	Auf 100 berechnet	Äquivalentzahlen
P_2O_5 = 39·84 %	39·96 %	0·2811 = 0·2811 P_2O_5
Al_2O_3 = 2·02 „	2·03 „	0·0398
FeO = 0·62 „	0·62 „	0·0086
MnO = 0·22 „	0·22 „	0·0031
CaO = 53·36 „	53·53 „	0·9550 = 1·0267 R^{II}
MgO = 0·25 „	0·25 „	0·0062
K_2O = 0·52 „	0·52 „	0·0074
Na_2O = 0·42 „	0·42 „	0·0066
H_2O = 0·48 „	0·48 „	0·0533
Cl = 1·82 „	1·83 „	0·0518 = 0·1579 F·Cl·OH.
F = 1·03 „	1·04 „	0·0528
100·58 %	100·90 %	
F·Cl = 0·90 „	0·90 „	
99·68 %	100·00 %	

$P_2O_5 : R^{II} : F·Cl·OH$

1 : 3·6 : 0·56

1·5 : 5·4 : 0·84

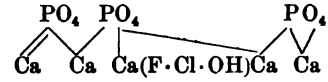
3P : 5· : 1,

[1] Instruktive Beispiele der Berechnung von Silikatformeln und Silikofluoriden vgl. Zeitschr. f. anorg. Chem. **6**, 66 (Axinit); daselbst 323 (Topas); **7**, 94 (Humit); **8**, 357 und XI, 41 (Vesuvian und Wiluit).

woraus sich die jetzt allgemein angenommene Formel

$$Ca_5P_3[F\cdot Cl\cdot OH]O_{12}$$

oder graphisch



ergibt.

Borsäurebestimmung.

I. Methode von Gooch und Rosenbladt[1] durch Verflüchtigung derselben als Borsäuremethyläther.

Gooch benutzt zur Ausführung des Verfahrens eine ca. 200 ccm fassende Zylinderpipette, deren beide Röhren rechtwinkelig nach oben gebogen sind, die eine weit genug, um vermittelst Korkes mit einem Glashahntrichter verbunden zu werden und die andere am Ende derart nach unten gekrümmt, daß man sie in einen senkrecht geklammerten Kühler luftdicht einführen kann. Das Kühlrohr des letzteren mündet in ein Becherkölbchen und ist dessen Verschlußstöpsel mit einer Rinne zum Ausgleich für die Außenluft versehen.

Zur Ausführung der Borsäurebestimmung versetzt man die vorliegende alkalische oder neutrale Lösung, welche absolut chlorfrei sein muß, mit einem geringen Überschuß von Salpetersäure und Essigsäure und bringt sie dann durch den Trichter quantitativ in die Retorte und letztere in ein Phosphorsäurebad, um zunächst nur alle Flüssigkeit bei einer Hitze von 130—140° C. abzudestillieren. Hierauf gibt man zu dem Rückstand 6 mal hintereinander je 10 ccm Methylalkohol und destilliert jede Portion für sich ab, indem man bei Gegenwart einer salpetersauren Lösung, wegen der Schwerlöslichkeit der Nitrate in Methylalkohol, zwischen dem zweiten und dritten, sowie vierten und fünften Zusatz extra 2 ccm Wasser hinzufügt, während bei Acetaten, um ein Alkalischwerden der Salzmasse zu verhüten, von der vierten Destillation ab eine gleichzeitige Zugabe von 2—3 Tropfen starker Essigsäure genügt. Der schließliche Rückstand kann mit Curcumapapier auf ein etwaiges Nochvorhandensein von Borsäure geprüft werden, wozu aber Nitrite durch Brom zu oxydieren und Acetate genügend mit Salzsäure zu versetzen sind.

[1] Zeitschr. f. anal. Chem. **26**, 18 und Proceed. of the Amer. Acad. of Arts and Sciences 1886—87 S. 167.

Zur Wägung der Borsäure glüht man in einem größeren gewogenen Platintiegel 1—2 g reinen Kalk bis zur Gewichtskonstanz, schüttet die Hauptmenge in den bei der Destillation als Vorlage dienenden ERLENMEYER nebst wenig Wasser, verdampft nach Beendigung der Destillation den gesamten Inhalt desselben in kleinen Anteilen vorsichtig in demselben Tiegel, glüht und wägt. Die so erhaltene Gewichtszunahme ist gleich der vorhandenen Borsäure.

Borsilikate werden zum Zweck der Borbestimmung mit der 4—6fachen Menge calcinierter Soda aufgeschlossen, darauf in warmem Wasser gelöst, filtriert und wie oben weiter behandelt. Fluor ist aus der Wasserlösung der Schmelze zuvor als Fluorcalcium zu entfernen.

Anm. 1. Kaliumacet darf bei der GOOCHschen Methode in irgend erheblicher Menge nicht zugegen sein, da es die vollständige Verflüchtigung der Borsäure beeinflußt.

Anm. 2. Etwa vorhandenes Chlor wird mit Silbernitrat herausgefällt, worauf man das Filtrat entweder direkt destilliert, oder nach Entfernung des überschüssigen Silbers mit Natron bezw. Soda.

Anm. 3. Zur Bindung der Borsäure ist nach GOOCH der Kalk besser geeignet als Magnesia.

Anm. 4. Ich benutze zur Ausführung der Methode einen kompendiösen Einschliffapparat mit breitem Füllrohr und platter Kugel, der sich völlig in das Paraffinbad einsenken läßt und dadurch die Überdestillation des Äthers beschleunigt.

II. Die Magnesiumboratmethode.

Es ist das von BODEWIG verbesserte MARIGNACsche Verfahren.[1] Da bei dieser Bestimmung die Beobachtung einer Menge von Vorsichtsmaßregeln eine nicht unbedeutende Rolle spielt, so liefere ich hier eine gründliche Beschreibung derselben mit der von mir angewandten Art ihrer Ausführung.

Etwas über 1 g Borsilikat wird mit der 6fachen Menge an reinem calcinierten Kaliumkarbonat geschmolzen, zunächst über der gewöhnlichen Gasflamme (unvollkommene Schmelze) und dann kürzere Zeit vor dem Gebläse, wobei erst die lebhafte Reaktion vor sich geht. Man läßt die Schmelze sich rasch abkühlen (Hineinhalten des noch glühenden Tiegels in kaltes Wasser), da sie sich sonst schlecht vom Platin ablöst, behandelt sie mit heißem

[1] GROTHS Zeitschr. f. Kristallographie (1883) **8**, 211 und N. Jahrb. f. Mineral. etc. (1884) **2**, 14.

Wasser (Platinschale), bis sie vollkommen zu Pulver zerfallen ist (Zerdrückung mit Glasstabpistill) und digeriert die Masse unter Zusatz von Fließpapierschnitzeln (quantitativen Filtern entnommen) so lange, bis sich alle Mangansäure vollkommen zu unlöslichem Manganoxyd reduziert hat, die Flüssigkeit also entfärbt erscheint, damit später das Magnesiumkarbonat nicht etwa manganhaltig wird. Methylalkohol zur Reduktion des Kaliummanganats zu benutzen, erscheint bedenklich gegenüber einer event. Entstehung von flüchtigem Borsäuremetyläther. Jetzt wird abfiltriert und mit kochendem Wasser anhaltend ausgewaschen, um sicher alle Borsäure in Lösung zu bekommen. Den unlöslichen Rückstand löst man probeweise in Salzsäure, um sich von der vollständig erfolgten Aufschließung der Substanz zu überzeugen und die salzsaure Lösung zu einer Probe auf Vorhandensein von Borsäure (Curcumapapier) zu unterziehen.

Zum alkalischen Borsäurefiltrat fügt man 5—6 g reinen Salmiak ($^4/_5$ des angewandten Kaliumkarbonats) und 5—10 ccm konz. Ammoniak und verdampft entsprechend, worauf man von der abgeschiedenen Kieselsäure und Tonerde abfiltriert. Ist das Filtrat nicht absolut klar, so konzentriert man von neuem unter Ammoniakalischhalten und filtriert zu passender Zeit von einigen Flocken Niederschlag ab. Zu dem letzteren Filtrat kommt nun das zur Überführung in Magnesiumborat erforderliche Magnesiumsalz (die 14fache Menge des mutmaßlichen Borsäuregehaltes (6%) = 0·85—1 g $MgCl_2 + 6H_2O$), worauf konz. Ammoniak zugesetzt und zur vollkommenen Trockne gebracht wird, am Schluß unter stetem Rühren mit einem Platinspatel. Den Trockenrückstand erhitzt man anfänglich einige Zeit auf einem offenen Luftbade und zum Schluß erst mit freier Flamme zur Verjagung der Ammonsalze. Zu beachten ist bei den vorgeschriebenen Manipulationen vor allem, daß bei dem Verdampfen die Flüssigkeit stets deutlich ammoniakalisch bleibt und niemals eine saure Beschaffenheit annimmt (Dissoziation des Ammoniumchlorids), weil damit sofort Borsäureverluste Hand in Hand gehen; ferner beachte man auch, daß nach dem Fortglühen der Ammonsalze bei möglichst klein zu wählender Flamme noch eine geraume Zeit ($^1/_4$—$^1/_2$ Stunde) mit voller Flamme geglüht wird, um dadurch die Borsäure recht vollständig in das unlösliche Magnesiumborat überzuführen. Den so geglühten Rückstand extrahiert man mit heißem Wasser, filtriert ab und wäscht den unlöslichen Teil

auf einem kleinen Filter gut damit aus. Das Filtrat hiervon muß noch einer Magnesiabehandlung (mit 0·5—0·75 g kristallisiertem Chlorid) unterzogen werden unter erneutem Zusatz von 1·5—2 g Salmiak, Verdampfung der deutlich ammoniakalischen Flüssigkeit u. s. f. Die beiden das Magnesiumborat enthaltenden Filter werden im gewogenen Platintiegel verascht und die Präparate mit einem Glasstäbchen innig gemischt, mit Wasser durchtränkt, von neuem getrocknet und geglüht bis zur Gewichtskonstanz.[1] Von den erhaltenem Magnesiumborat muß eine Bestimmung der darin befindlichen Magnesia und der als Beimengung vorhandenen Kieselsäure, sowie eine Probe auf Chlorgehalt gemacht werden. Zu der letzteren nimmt man nicht mehr als höchstens 0·5 g, um damit nach längerem Stehenlassen mit starker Salpetersäure, Verdünnung, Filtration etc. die Prüfung mit Silberlösung anzustellen. Handelt es sich nicht bloß um Spuren von Chlor (opalisierende Trübungen), so muß das ausgefallene Chlorsilber gewogen und in Rechnung gebracht werden. Die im Platintiegel verbliebene Hauptmenge an Magnesiumborat wird zurückgewogen und in einer Platinschale wiederholt mit Salzsäure eingedampft zur möglichsten Entfernung der Borsäure.[2] Schließlich trocknet man die krümlich gerührte Masse bei 108°, durchfeuchtet sie mit starker Salzsäure, verdünnt, erwärmt $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade, filtriert und wägt den ungelöst gebliebenen Teil. Derselbe besteht aber nicht bloß, wie eine besondere Untersuchung auf Grund des metallgrauen Aussehens der Verbindung lehrte, aus Kieselsäure, sondern auch aus metallischem Platin.

Die erhaltene salzsaure Magnesiumlösung fällt man unter den bekannten Vorsichtsmaßregeln mit Natriumphosphat. Es ist anzuraten, sich hierzu nur des gewöhnlichen Binatriumphosphates ($Na_2HPO_4 + 12H_2O$) zu bedienen und nicht das neuerdings empfohlene sogenannte Phosphorsalz ($Na.NH_4HPO_4 + 4H_2O$) zu nehmen. Man hat gerade mit letzterem Doppelsalze schlechte Erfahrungen gemacht, denn diese Fällung gibt öfters zu hohe Zahlen und erst die Wiederlösung des Niederschlages in Salzsäure und dessen nochmalige Ausscheidung mit Ammoniak unter Zusatz von nur ein paar Tropfen Natriumphosphatlösung liefert

[1] Man achte hier auf einen Beschlag am Platintiegeldeckel (Kaliumchlorid!).

[2] Was nunmehr rasch und glatt durch Salzsäuremethylalkohol geschehen kann (S. 303).

konstante Werte. Es scheint also das Ammoniumnatriumphosphat, in etwas größerem Überschuß vorhanden, unter Bildung komplizierterer Doppelverbindungen teilweise von dem Magnesiumniederschlag mitgerissen zu werden.[1] Ein solches Gemisch zeigt dann beim Glühen im Platintiegel die Eigenschaften des Schmelzens.

Rechenbeispiel. 1·2150 g Axinitpulver gaben = 0·4554 g Magnesiumborat (inkl. SiO_2 + Pt); davon wurden 0·0358 g zur Probe auf Chlor entnommen (nur eine unwägbare Spur da); der Rest von 0·4196 g lieferte = 0·0375 g SiO_2 + Pt = 0·0407 g in Summa[2] und ferner 0·8717 g $Mg_2P_2O_7$ = 0·3141 MgO = 0·3409 g im ganzen; somit gaben die obigen 0·4554 g Magnesiumborat minus [0·3816 g MgO + SiO_2 + Pt] = 0·0738 g Borsäuredifferenz = 6·07 %.

Anmerkung. Nur annähernd genau läßt sich die Borsäure neben der Kieselsäure als Borfluorkalium, $BF_3 \cdot KF$, isolieren, weil letzterem Kieselfluorkalium (als nicht vollständig zersetzbar und abscheidbar als Kieselsäure durch die vorgeschriebene Ammoniakbehandlung) beigemengt bleibt (vgl. Näheres a. a. O.). Auch eine vorhergehende vollständige Abscheidung der Kieselsäure aus der Kaliumkarbonatschmelze durch Ammonkarbonat oder Zinkoxydammoniak (einer Lösung von Zinkhydroxyd in Ammoniak) leidet an Unsicherheiten, weil gleichzeitige Tonerde vorhanden ist, wodurch Borsäure mitgefällt wird.

Bestimmung der Borsäure aus der Differenz.

1. Durch Salzsäure aufschließbares Borsilikat wie Datolith, $H_2Ca_2B_2Si_2O_{10}$ (auch aluminium- und magnesiumhaltig).

Man dampft 1 g feines Pulver wiederholt mit starker Salzsäure (S. 283) ein und behandelt den Rückstand mit Salzsäuremetylchlorid (S. 303). Die Restsubstanzen werden nach dem allgemeinen Gange der Silikatanalyse getrennt und bestimmt.

2. In Säuren unlösliche Borsilikate. Wie bei der Borsäuremethode (S. 299), oder man wendet die Ammoniumfluoridschmelze an (S. 340) in Verbindung mit einer besonderen Kieselsäurebestimmung. Selbstverständlich kann man auch mit der 2—4fachen Menge Kaliumkarbonat aufschließen, mit überschüssiger Salzsäure eintrocknen und nun mit Methylchlorid behandeln u. s. f.

[1] Es ist indessen immerhin möglich, daß das Ammonmagnesiumphosphat noch vorhandene Borsäure mitreißt, so daß die völlige Verjagung der letzteren durch Salzsäuremethylchlorid (375) für die Methode eine wichtige Verbesserung bedeutet.

[2] Dieselben hinterließen nach Behandlung mit FH und H_2SO_4 = 0·0126 g Pt, das durch Lösen in Königswasser und Fällung mit KCl als solches charakterisiert wurde.

Bestimmung der Borsäure bei Abwesenheit von Kieselsäure.

Voraussetzung: Es ist die Borsäure als solche oder ein Alkalisalz, Borax, etc. gegeben.

Man versetzt die neutrale oder schwach saure Lösung von 0·6—0·75 g Substanz mit etwas überschüssigem reinen Kali, übersättigt nun mit Flußsäure (S. 338) und verdampft unter dem Flußsäureabzug zur Trockne (Gemisch von Borfluorkalium, $BF_3 \cdot KF$, und Kaliumhydrofluorid, $HF \cdot KF$). Die erhaltene Salzmasse wird hierauf mit 25—30 ccm Kaliumacetatlösung ($1 : 4H_2O$) unter Umrühren 2—3 Stunden stehen gelassen, auf einem bei 100° getrockneten, gewogenen Filterchen gesammelt und so lange mit kalter Kaliumacetatlösung ausgewaschen, bis das Filtrat mit Chlorcalcium keine Fluorreaktion mehr zeigt. Das schließlich restierende Kaliumacetat verdrängt man durch Auswaschen mit 80 proz. Alkohol (Platinprobe) und trocknet am Ende bis zur Gewichtskonstanz:

$$2BF_3 \cdot KF : B_2O_3 = a : X.$$

Anm. 1. Man prüfe das gewogene Borkaliumfluorid auf Kieselfluorkalium, indem man eine Probe auf Platin mit kalter konz. Schwefelsäure zusammenbringt = großblasiges Aufbrausen von entwickeltem Fluorwasserstoff (Geruch; Glasätzung); außerdem wird blaues Lackmuspapier durch angefeuchtetes Kieselfluorkalium gerötet. Siehe über obige Bestimmungsart auch C. Thaddeeff in der Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894, Bd. 36, 568; im Auszuge Chemikerzeitung Repertorium 1897, Bd. XXI. 2. Sem. 248.

Anm. 2. Im Sommersemester 1897 (s. I. Aufl. S. 267) beschäftigten mich Destillationsversuche zur Verflüchtigung der Borsäure als Methyläther bei Gegenwart von Phosphorsäure (Wasserentzieher) und direkte Abscheidungen derselben aus den ammoniakalischen Destillaten. Diese damals infolge der Erkrankung meines Schülers einstweilen unterbrochene Methode ist 1898 von Thomas S. Gladding mitgeteilt worden (Journ. Chem. Soc. 1898, XX, 288; im Auszuge Chem.-Ztg. Repert. 1898, Bd. XXII. 1. Sem. 118). Ich komme aber noch später auf das Verfahren zurück, insofern sich die überdestillierte Borsäure entweder direkt als Anhydrid wägen oder titrieren läßt.

Eine neueste Methode der Bestimmung der Borsäure rührt von Partheil her. Sie beruht auf der Extraktion derselben vermittelst Äthers in einem besonderen, von ihm konstruierten Perforationsapparat (Chemikerzeitung 1901, Bd. XXV. 2. Sem. 882).

Fluorbestimmung.[1]

Das Fluor tritt in einer Reihe von Silikaten sehr häufig als ein wichtiger integrierender Bestandteil auf. Ausgezeichnet sind hier vor allem Mineralien wie der Turmalin, Vesuvian, Humit, Chondrodit, viele Glimmersorten und andere.

Zur Aufschließung wird das feingepulverte Mineral (wenigstens 1 g) genau mit der 6 fachen Menge Dikaliumkarbonat innig gemischt und darauf nur vermittelst einer einfachen Gasbrennerflamme, aber nicht vor dem Gebläse geschmolzen;[2] es genügt ein 15—20 Minuten dauerndes Glühen, um einer vollständigen Zersetzung des Silikates sicher zu sein. Tritt bei der Übergießung der Schmelzmasse mit Wasser durch vorhandenes Kaliummanganat Grünfärbung der Flüssigkeit[3] auf, so setzt man kurz vor dem Abfiltrieren eine kleine Menge Methylalkohol zu, welcher eine sehr rasch erfolgende Entfärbung der Lösung bewirkt. Das alkalische Filtrat dampft man nach dem Zusatz eines reichlichen Überschusses an Ammonkarbonat fast bis zur Trockne ab, fügt noch einmal Wasser und wenig Ammonkarbonat hinzu und wiederholt die Konzentration; man muß nun, nach der entsprechenden Verdünnung mit Wasser, die Flüssigkeit vor dem Abfiltrieren mindestens 6—12 Stunden in der Kälte stehen lassen, um eine möglichst vollständige Fällung der Kieselsäure zu erreichen. Das Filtrat von der Kieselsäure wird zuerst mit Salzsäure schwach übersättigt und dann von neuem durch Sodalösungszusatz stark alkalisch gemacht. Die Ausführung dieser Operation läßt sich sehr bequem übersehen, wenn man einen schmalen Streifen Lackmuspapier in die Platinschale wirft, welcher in der schwach sauer werdenden Flüssigkeit an die Oberfläche derselben steigt und weiter das Vorhandensein des nötigen Sodaüberschusses durch Wiederuntersinken und Liegenbleiben auf dem Boden des Gefäßes anzeigt. Erscheint nach dem Sodazusatz die Flüssigkeit milchig trübe, so erwärmt man sie kurze Zeit auf dem Wasserbade, wobei die Trübung zu filtrierbaren Flöckchen zusammengeht.

[1] Pogg. Ann. Jahrg. 1850, Bd. 79, 115, 116, 125 und 126 und N. Jahrb. f. Mineral. etc. 1883, Bd. II, 123.

[2] Man bediene sich hierzu eines etwas größeren Tiegels von ca. 35 bis 40 g Gewicht und lasse ihn nur bis zur Mitte in Rotglut kommen.

[3] Zum Auflösen, Eindampfen etc. dürfen nur Platinschalen genommen werden.

Das von der Kieselsäure befreite klare Filtrat wird mit einem großen Überschuß von neutraler eisenfreier Chlorcalciumlösung versetzt und nach dem Umrühren bis zum Kristallinischwerden und Absetzen des Niederschlages mindestens 12 Stunden stehen gelassen; erst darnach filtriert man, verascht das Filter nach Bunsenscher Manier, glüht schließlich nur schwach, löst das erkaltete Calciumkarbonat in Essigsäure, dampft die Lösung zur Trockne und nimmt den Rückstand in Wasser, dem man ohne Gefahr wieder 2—3 Tropfen höchst verdünnte Essigsäure zufügen darf, auf. Man vermeide es, das so dargestellte Calciumfluorid im Platintiegel zu heftig zu glühen. Das vorliegende Präparat ist stets durch gelindes Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf seinen Fluorgehalt zu prüfen; auch kann dasselbe zur Kontrolle quantitativ in Calciumsulfat übergeführt und dieses gewogen werden.

Außerdem besitzen wir noch eine Methode, das Fluor als Siliciumfluorid zu isolieren, indem man die betreffenden Verbindungen mit feinem Quarzpulver mengt und sodann durch konz. Schwefelsäure bei 150° zersetzt. Das hierbei entwickelte SiF_4 wird in einem mit Wasser durchtränkten Bimssteinrohr absorbiert ($2SiF_4 + 4H_2O = H_4SiO_4 + 2H_2SiF_6$) und darin gewogen. Diese Methode wurde speziell von Fresenius ausgearbeitet und in seiner quantitativen Analyse I, 432 ausführlich beschrieben, weshalb hier darauf verwiesen sein möge.

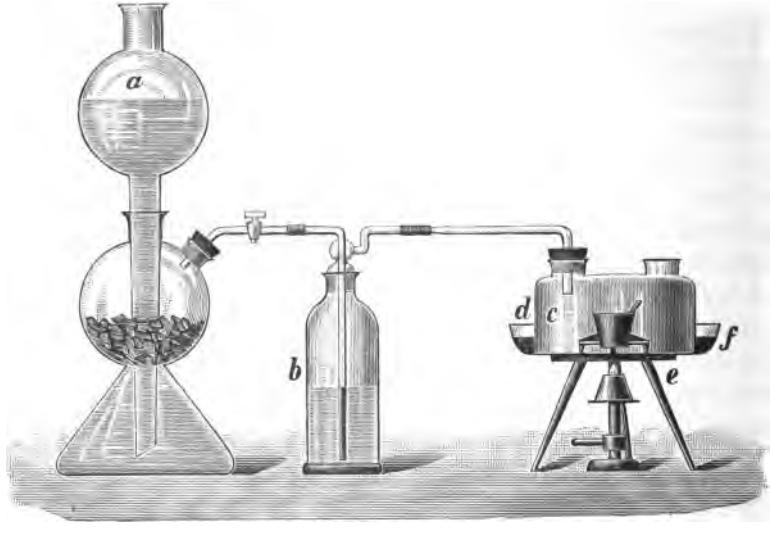
Für die Silikatanalyse ist wohl das Verfahren zu kompliziert und der Apparat zu kompendiös, daher der Kaliumkarbonatschmelze u. s. f. der Vorzug zu geben.

Bestimmung des Eisenoxyduls.

1. Methode Pebal-Doelter[1] — 0·75 g feinstes Pulver kommen in einen geräumigen Platintiegel, werden nun mit ca. 15—20 ccm konz. Schwefelsäure vorsichtig übergossen (seitlich zufließen lassen, um Stäuben zu verhüten), mit einem Platinstäbchen gut gemischt, letzteres wieder herausgenommen, durch Begießen mit etwas konz. Säure gereinigt nur am Schluß noch so viel Säure nachgeben, daß der Tiegel nicht ganz zur Hälfte damit angefüllt ist. Man läßt nun höchst behutsam kleine Mengen von starker Flußsäure

[1] Zschermaks mineralog. und petrogr. Mitteil. Jahrg. 1877, 281 und daselbst 1880, 100.

zufließen (Zugschrank), jedesmal umschüttelnd, und auch den Tiegel dabei des Spritzens wegen bedeckt haltend, was so lange fortgesetzt wird, bis die Flüssigkeit mit der Flußsäure gar kein Aufschäumen mehr zeigt. Hierauf hebt man den Tiegeldeckel ab, reinigt ihn durch Abtröpfelung mit einer Kleinigkeit Flußsäure (Platinschälchen mit Ausguß), setzt den Tiegel in das Tondreieck des nachstehend abgebildeten Apparates (Figur 55), stellt die Verbindung mit dem Kohlensäureentwickler, sowie der Trockenflasche *b* her und leitet einen raschen Kohlensäurestrom durch das Ganze. Zu ergänzen wäre noch, daß *e* einen großen Dreifuß



Figur 55.

darstellt und *f* eine hochrandige Eisenschale ist, worin die unten abgesprengte zweitubige Glasglocke[1] *c* steht nebst einem Tondreieck zum Festhalten des Tiegels, der aber nicht den Schalenboden berühren darf. Zur Abhaltung zu starker Hitze ist letzterer noch mit zwei Scheiben von zuvor ausgeglühtem Asbestpapier bedeckt. Sobald sich der Kohlensäurestrom im Gange befindet, schüttet man rings um *c* trockenen reinen Sand als Luftabschluß und wartet bis ein in den offenen Tubus hineingehaltenes brennendes Streichholz verlischt, worauf man eine etwa zollhohe

[1] Welche mir von der Glashütte direkt mit glattem Rande geliefert werden.

Flamme unter *f* stellt und bei dieser Temperatur wenigstens $^3/_4$—1 Stunde (aber nicht länger) erhitzt zur Verjagung der überschüssigen Flußsäure. Jetzt läßt man im Kohlensäurestrome erkalten und gießt den Tiegelinhalt unter Umrühren und Nachspülen △ in ein geräumiges, 300—400 ccm kaltes Wasser enthaltendes Becherglas zur Titration des in die Lösung übergegangenen Eisenoxyduls mit Kaliumpermanganat (vgl. FRESENIUS Bd. I, 274).

Anm. 1. Das mit Flußsäure und Schwefelsäure aufgeschlossene Mineral muß sich in dem Wasser so gut wie vollständig lösen. Erhitzt man zu lange, so zeigen sich unlösliche glänzende Blättchen eines Doppelsalzes von Eisenaluminiumsulfat und man erhält ein zu niedriges Resultat. Lagern sich auf dem Boden hellfarbige harte Quarzkörnchen ab, so hatte man nicht fein genug gepulvert.

Anm. 2. Beispiel 1. Es waren 1·1302 g Silikatpulver abgewogen worden zur Bestimmung von SiO_2; Al_2O_3; Fe_2O_3; CaO; MgO; K_2O und Na_2O; dieselben hatten 0·0966 g Gesamteisenoxyd geliefert.

2 FeO-Bestimmung. — 0·6524 g brauchten in Sulfatlösung = 6·5 ccm $^1/_{10}$ Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung (1 ccm $KMnO_4$ = 0·0056 g Fe) = 0·0364 g Fe = 0·0468 FeO = 0·0520 Fe_2O_3 = 7·17% FeO. Die letztere Menge Fe_2O_3 auf 1·1302 g Substanzmenge berechnet (0·6524 g : 0·0520 g = 1·1302 g : X) entspricht = 0·0901 g Fe_2O_3, folglich 0·0966 g Gesamteisenoxyd minus 0·0901 = 0·0065 g Fe_2O_3 = 0·58% Fe_2O_3 in dem betreffenden Silikate neben 7·17% FeO.

Anm. 3. Die Methode PEBAL-DÖLTER gibt sehr genaue, konstante Resultate, und ist besonders in der Gesteinsanalyse einer weit allgemeineren Anwendung fähig als die von MITSCHERLICH gegebene Vorschrift, da nach meinen und anderweitigen Erfahrungen[1] konz. Schwefelsäure unter Druck nicht immer vollkommen aufschließend auf gewisse Silikate einwirkt.

2. Die MITSCHERLICHsche Methode.[2] — 0.5—1 g feinstes Silikatpulver kommen in ein Kaliglasrohr zusammen mit 15 bis 20 ccm konz. Schwefelsäure (4 Teile : 1 T. H_2O). Die Erhitzung im zugeschmolzenen Rohr erfolgt bei 180—200°. Über diese Temperaturgrenze hinaus können bereits Zersetzungen der Schwefelsäure (SO_2-Bildung) eintreten. Die Titration erfolgt wie bei 1.

3. Eisenoxydulbestimmung in Mineralien wie Turmalin,[3] welcher zu den von Schwefelsäure und Flußsäure nicht vollständig aufschließbaren Silikaten gehört.

---

[1] N. Jahrb. f. Mineral. etc. 1877. V. Beilageband, 405.

[2] Journ. f. prakt. Chem. **81**, 108; **83**, 455 und Zeitschr. f. anal. Chem. 1, 56.

[3] Ber. **22**, 218.

Man pulvert 1 g Substanz äußerst fein in einer großen Achatschale (S. 300), gibt dasselbe in ein hohes, ca. 1 Liter fassendes Becherglas, füllt es mit destilliertem Wasser, rührt tüchtig um und läßt $^1/_2$ Stunde ruhig stehen, worauf man die oberen $^3/_4$ Volumen abhebert (S. 46) und in einer großen Platinschale eintrocknet; das letztere geschieht mit dem Rest, um diesen Rückstand neuerdings zu pulvern und demselben Verfahren abermals zu unterwerfen, bis so gut wie kein Bodenrest mehr bleibt. Alles im Wasser suspendiert gebliebene, aber fein geschlämmte, vereinigte und getrocknete Material wird nun entweder nach MITSCHERLICH, oder mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Flußsäure[1] im zugeschmolzenen Kaliglasrohr aufgeschlossen (vgl. 2).

Bestimmung des Schwefels (Pyrits, Markasits, der Schwefelsäure im Nosean etc.).

1. Die Schmelzmethode mit Soda und Salpeter (vgl. S. 211).

1—2 g feines Pulver werden mit der 2—5 fachen Menge Schmelzgemisch im Platintiegel aufgeschlossen. Die wässrige filtrierte Lösung desselben (Na-K-Sulfat enthaltend) ist mit Salzsäure stark sauer zu machen und zur vollkommenen Abscheidung der Kieselsäure einzutrocknen (geräumige tiefe Porzellanschale) u. s. f. (S. 283). Die Fällung der Schwefelsäure geschieht nach S. 12.

2. Die Lösungsmethode erfolgt auf den Grundlagen von II S. 212 durch erschöpfende Oxydation mit Königswasser und Brom. Nach wiederholtem Eintrocknen, Wiederaufnahme in Wasser und Salzsäure ist abzufiltrieren und mit Bariumchlorid zu fällen (13), wobei aber eisenhaltiges Bariumsulfat fällt. Das Eisenoxyd desselben nach dem Glühen entweder mit Salzsäure zu entziehen, oder durch die Sodaschmelze zu isolieren, hat gar keinen Sinn, weil bei dem Fällen der Schwefelsäure in eisenoxydhaltigen Lösungen ein Doppelsalz von Bariumsulfat und Ferrisulfat fällt, das bei dem Erhitzen Schwefelsäure abgibt.[2] Deswegen verfahre ich wie folgt: Ich löse Filter + Niederschlag nach dem Trocknen bei 95° direkt im Platintiegel mit stärkster rauchender Salpetersäure, wiederhole diese Verbrennung 2—3 mal,

[1] FRESENIUS, Zeitschr. f. anal. Chem. **17**, 213.
[2] Journ. f. prakt. Chem. **39**, 331.

überschütte nun erst den Rückstand mit 1·5—2 g calcinierter Soda, wende zunächst Luftbadhitze und dann am Schluß sehr allmählich Glühhitze an bis zum ruhigen Schmelzen etc. Nur auf solche Weise kann man eine wirklich richtige und genaue Schwefelsäurebestimmung erreichen. Alles übrige wie bei 1.

Bestimmung des Chlors.

1. Salpetersäureextrakt. — 1 g feines Pulver wird am aufrechten Kühler mit verdünnter Salpetersäure 1 : 3 eine volle Stunde ausgekocht, nach dem Erkalten durch ein kleines Doppelfilter filtriert (eventuell das Filtrat nochmals), und nach S. 10 mit Silberlösung gefällt u. s. f.

2. Die Pottasche- resp. Sodaschmelze. Es gehört in erster Linie ein völlig chlorfreies Kaliumkarbonat, Ammon und Ammonkarbonat dazu, desgleichen sind Wasser und Salpetersäure sorgfältigst auf Chlorspuren zu prüfen.

Die Schmelze, das Lösen derselben, die Entfernung von Kieselsäure aus dem Filtrat etc. sind genau dieselben wie auf S. 378. Schließlich säuert man die erzielte alkalische Lösung mit Salpetersäure an und fällt das Chlor wie oben. Sowohl bei 1. wie bei 2. verwechsele man nicht Spuren von Chorsilber mit irgend einem unlöslichen, durch lösliche Kieselsäure hervorgerufenen Niederschlag und charaktesiere daher das gewogene Silberchlorid in seinem Verhalten als solches.

Anmerkung. Bei der Bestimmung kleiner Mengen von Schwefel oder Chlor dürfen zu den Operationen des Glühens, Verdampfens etc. nur Spiritusflammen genommen werden infolge des Schwefel- oder Chlorgehaltes des Leuchtgases (vgl. S. 211).

Neunter Abschnitt.

I. Die Bestimmung und Trennung der Halogene Cl, Br, J und Cy.
II. Bestimmung des Fluors.
III. Bestimmung von Stickstoff und Salpetersäure.
IV. Indirekte Methoden.
V. Einige Trennungen seltener Erden.
VI. Trennungen durch spezifisch sehr schwere Lösungen.
VII. Anhang.

Die Bestimmung und Trennung der Halogene.

I. Bestimmung des Chlors.

Die Ausführung dieser Bestimmung, sowie die Hauptwägung des Chlors als AgCl s. S. 10.

In besonderen Fällen kann auch das Chlor durch Reduktion des geschmolzenen Silberchlorids in reinem Wasserstoffgas (S. 45) und Wägung des erhaltenen metallischen Silbers bestimmt werden. Derartige Notwendigkeiten ereignen sich ab und zu in der Praxis, z. B. wenn man versäumte, die Filterasche wieder zu Silberchlorid zu regenerieren und sie dann mit der Hauptmenge des Chlorsilberniederschlages zusammengeschmolzen hat. Sehr passend sind zur Vornahme der betreffenden Glühoperation die S. 58 erwähnten Meißener Porzellantiegel. Ich habe ferner gelegentlich das gesammelte und ausgewaschene Chlorsilber direkt auf dem Filter in warmem Ammon gelöst (Bechergläschen unterstellen), diese Flüssigkeit im geräumigen gewogenen Tiegel scharf eingetrocknet (H_2O- und Luftbad) und endlich durch vorsichtig geleites Glühen im H-Strome zu Silber reduziert. Man achte überhaupt sehr darauf, daß die Hitze niemals zu hoch steigt, um Verlusten vorzubeugen.

II. Bestimmung des Broms.

Die Lösung, Fällung und Behandlung des Niederschlags ist bei den Bromiden dieselbe wie bei den Chloriden. Das Bromsilber erscheint hellgelblich gefärbt und ist viel weniger lichtempfind-

lich als das Chlorsilber, daher es bei einer normalen Behandlung seine ursprüngliche Färbung beibehält. Wird es rasch dunkler, so enthält es Spuren von Chlorsilber. Die Regenerierung der Filterasche im Porzellantiegel erfolgt durch successive Behandlung derselben mit Salpetersäure und chlorfreier Bromwasserstoffsäure oder an letzterer Stelle bequemer durch Bromdampf (einfach die geöffnete Bromflasche über den Tiegelraum halten), beziehungsweise Bromwasser oder direkt Bromflüssigkeit. Infolge der größeren Beständigkeit des Silberbromids sind bei der Bestimmung des Broms noch leichter genaueste Resultate zu erzielen als bei der korrespondierenden des Chlors. Silberbromid muß vor dem Veraschen anhaltend und scharf getrocknet werden, weil es gern Wasser zurückhält, desgleichen ist von dem schließlichen Zusammenschmelzen desselben abzuraten.

III. Bestimmung des Jods.

1. Als AgJ. — Hier muß die Silberlösung zu der neutralen oder schwach alkalischen Flüssigkeit zunächst in der Kälte hinzugefügt werden, ehe man mit Salpetersäure ansäuern darf, worauf das Erhitzen (am besten nur Wasserbad) zur Klärung und Absitzung der Fällung erfolgt (vgl. weiter unten die leichte Reduktion der Jodide durch HNO_2 und Ferrisalze). Im übrigen ist das der Veraschung Vorausgehende wie bei I und II. Bei der Veraschung des möglichst von Silberjodidniederschlag befreiten Filters findet meistens keine Reduktion des unter den Halogeniden beständigsten Jodsilbers statt, nur nehme man das Einäschern recht allmählich im offenen Tiegel vor und vermeide auch am Schluß jedes unnötig starke Glühen, um nicht Silberjodid zu verflüchtigen. Indessen ist eine Behandlung der Filterasche hintereinander mit Salpetersäure und Jodwasserstoff resp. Jod immerhin nicht von der Hand zu weisen, zumal bei einem unregelmäßig verlaufenen Veraschungsprozeß.

Anmerkung. Ist die vorliegende Jodidlösung durch Spuren von freiem Jod gelblich gefärbt, so setzt man vorsichtig einige Tropfen schweflige Säure hinzu: $2J + H_2SO_3 + H_2O = 2HJ + H_2SO_4$. Einen geringen Überschuß derselben kann man mit chlorfreiem Wasserstoffsuperoxyd zu Schwefelsäure oxydieren.

2. Als PdJ_2. — Man kann die Fällung in neutraler oder ganz schwach saurer Flüssigkeit entweder mit einer Lösung von Palladiumchlorür, $PdCl_2$, oder Palladiumoxydulnitrat bewerkstelligen, worauf man den schwarzen Niederschlag 24—48 Stunden

warm stehen läßt, auf einem gewogenen Filter (S. 197) sammelt, mit warmem Wasser auswäscht und bei 100° bis zum konstanten Gewicht trocknet, oder man verbrennt Niederschlag samt Filter im Porzellantiegel und reduziert am Schluß behufs Wägung als Palladium durch Glühen im Wasserstoffstrome.

3. Als TlJ. — Man fällt die auf 75—100 ccm gebrachte neutrale Jodidlösung mit einem geringen Überschuß von Thalliumsulfatlösung, fügt ein viertel Volumen absoluten Alkohol hinzu, digeriert bedeckt kurze Zeit zum Absitzenlassen auf dem Wasserbade, läßt erkalten, sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, wäscht mit 30—50 proz. Alkohol aus und trocknet bei 100° bis zur Gewichtskonstanz (vgl. auch S. 388).

Anmerkung. Hat man das Chlor in beliebigen Metallsalzlösungen zu fällen, so muß man beachten, daß auch das Chlorsilber, ähnlich dem Bariumsulfat, die Eigenschaft des Mitreißens einzelner Verbindungen aus der Lösung besitzt (vgl. S. 212). Besonders ausgeprägt findet man dieses Verhalten bei der Analyse von Zinn-, Quecksilber- und Chromsalzen etc. In allen solchen Fällen ist es wissenschaftlich genauer, das betreffende Metall zuvor zu entfernen, z. B. das Chrom durch Hydroxylaminnitrat + Ammoniak, das Hg mit Schwefelwasserstoffgas (vgl. S. 194) u. s. f. — Mit Chlorsilber zusammen vorkommende oder gefällte unlösliche bezw. schwerlösliche Metallchloride trennt man entweder durch Erwärmen des Gemenges mit Alkalilauge ($Hg_2Cl_2 + 2KOH$ = unlösliches $Hg_2O + 2KCl + H_2O$) oder mit $K_2(Na_2)CO_3$, z. B. $PbCl_2 + K_2CO_3 = PbCO_3 + 2KCl$, wobei ersteres allmählich in ebenfalls unlösliches basisches Karbonat übergeht nach der Gleichung: $3PbCO_3 + H_2O = (PbCO_3)_2 \cdot Pb(OH)_2 + CO_2$. Schließlich kann die Überführung des Chlors in lösliches Alkalichlorid neben einer gleichzeitigen Trennung von Metalloxyden auch durch Zusammenschmelzen mit einem Gemisch von kalz. Soda und Pottasche erfolgen (vgl. hierüber S. 383) bezw. mit reinem Natron im Silbertiegel.

In analoger Weise wie oben wird man weiterhin auch Brom und Jod in lösliches Alkalihalogen verwandeln. In besonderen Fällen läßt sich speziell für das Jod die Lösungswirkung des Natriumhyposulfits auf die unlöslichen Jodderivate des Hg, Pb, Ag und Cu verwerten. Aus dieser filtrierten Flüssigkeit kann zunächst das gelöste Metall durch reines, frischbereitetes Natriumsulfid gefällt werden, um nachher das betreffende Filtrat davon in einer Platinschale einzutrocknen und zu glühen (Zerstörung des überschüssigen Natriumhyposulfits, sowie des bei der Reaktion entstandenen Natriumtetrathionats). Den Glührückstand löst man zweckmäßig in Wasser, säuert mit Salzsäure an, setzt alles Jod durch Eisenchlorid etc. in Freiheit und destilliert es im Apparat (Figur 57, S. 394) über etc.

Trennungen von Chlor, Brom und Jod.

Fällungsanalysen.

I. Jod von Chlor [CXII].*

1. Vollständige direkte Fällungsanalyse. a) Die Palladiummethode. — Man fällt ein Gemenge von je 0·25 g NaCl und KJ in verdünnter schwach salpetersaurer Lösung mit einem geringen Überschuß an Palladiumoxydulnitrat, $Pd(NO_3)_2$, und scheidet damit alles Jod als Palladiumjodür, PdJ_2, aus, dessen weitere Behandlung behufs Wägung bereits S. 385 beschrieben wurde. In dem Filtrate ist zunächst das überschüssige Palladium durch Schwefelwasserstoffgas in der Wärme als unlösliches Sulfür niederzuschlagen, davon abzufiltrieren, das in der Lösung gebliebene Gas entweder mit chlorfreiem Wasserstoffsuperoxyd oder Ferrisulfat zu zersetzen, die Flüssigkeit einige Zeit bedeckt auf dem Wasserbade stehen zu lassen, ausgeschiedener Schwefel abzufiltrieren und nunmehr das Chlor mit Silbernitrat zu fällen (S. 10).

Anmerkung.

I. $H_2S + H_2O_2 = S + 2H_2O$ oder $H_2S + 5H_2O_2 = H_2SO_4 + 5H_2O + O$;

II. $\overset{III}{Fe_2}(SO_4)_3 + H_2S = 2\overset{II}{FeSO_4} + H_2SO_4 + S$.

b) Die Thalliummethode.[1] — Die im nachstehenden beschriebene Trennungsart von Jod und Chlor durch Thalliumsulfat ist ebenfalls eine rein gewichtsanalytische Fällungsmethode und hat zur Grundlage die absolute Unlöslichkeit des Thalliumjodürs in kaltem alkoholischen Wasser,[2] auch bei gleichzeitiger Gegenwart von Ammonsalzen und anderen Verbindungen, in deren Lösungen unter diesen Verhältnissen das Thalliumchlorür gelöst bleibt.

Als Ausgangspunkte dienten die folgenden, durch besondere Versuche ermittelten Tatsachen: Während Thalliumchlorür in bloßem Wasser relativ wenig löslich ist, erhöht der Zusatz einer Reihe von Salzen die Löslichkeit desselben um ein Bedeutendes. So fand man z. B., daß es von einer Ammonsulfatlösung sehr

[1] Zeitschr. f. anorg. Chem. **1**, 248.

[2] In Wasser allein ist Thalliumjodür, besonders bei Gegenwart von Ammonium- und Natriumsalzen recht merklich löslich.

leicht aufgenommen wird, wogegen sich Thalliumjodür in einer solchen viel unlöslicher zeigt.[1] Immerhin erwies sich aber das Löslichkeitsverhältnis des letzteren als zu hoch, um darauf, besonders bei Gegenwart einer nur sehr geringen Jodmenge, eine direkte Trennung von Jod und Chlor gründen zu können. Durch einen passenden Alkoholzusatz gelang es aber, auf diesem Wege eine vollständig genaue quantitative Trennung der beiden Halogene zu erreichen. Man verfährt hierbei in der folgenden Weise:

Ca. 0·5 g einer Mischung von Chlornatrium und Jodkalium löst man in 40—50 ccm Wasser auf und fügt 50 ccm einer 20 proz. Ammoniumsulfatlösung + 30 ccm Alkohol zu.[2] Darauf wird soviel von einer 4 proz. Thalliumsulfatlösung hinzugegeben, bis eine weitere Fällung nicht mehr eintritt. Das gebildete gelbe Thalliumjodür setzt sich beim schwachen Erwärmen der Flüssigkeit bald ab. Nun läßt man die Fällung 12 Stunden in der Kälte stehen und sammelt dann unter Benutzung der Saugpumpe den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, wäscht ihn zuerst zweimal mit einer aus 5 Teilen Ammoniumsulfat, 70 Teilen Wasser und 30 Teilen Alkohol bestehenden Mischung, zum Schluß mit 30—50 proz. Alkohol aus, trocknet Filter mit Niederschlag bei 100° und wägt bis zur Gewichtskonstanz.

Zur Bestimmung des in Lösung gebliebenen Chlors muß zuerst der Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt werden. Sodann verdünnt man den Rückstand durch Wasserzusatz auf ca. 300 ccm, erhitzt zum Kochen und fügt 10 ccm konz. Salpetersäure, sowie die zur Fällung nötige Menge Silbernitratlösung zu. Ein Erkalten der Flüssigkeit ist zu vermeiden, um die gleichzeitige Abscheidung von Silbersulfat zu umgehen; daher läßt man die Fällung über der Flamme stehen. Nach einigen Stunden wird das Chlorsilber heiß abfiltriert, nach dem Auswaschen getrocknet, geschmolzen und gewogen (S. 10).

Anm. 1. Eine Trennung von Brom und Chlor scheint auf obigem Wege nicht möglich zu sein, da das Thalliumbromür, mit seinen Eigen-

[1] Zum Teil auch Thalliumbromür. Dieses Verhalten von Jod- und Bromthallium gestattet nebenbei sehr brauchbare und charakteristische qualitative Nachweise von nicht zu kleinen Mengen Brom neben viel Chlor und von geringen Mengen Jod neben Chlor (oder Brom).

[2] Besondere Versuche ergaben, daß die Sulfate von Ammonium, Natrium und Kalium unter den gegebenen, sorgfältigst eingehaltenen Konzentrationsverhältnissen sicher nicht mitgefällt werden.

schaften zwischen der entsprechenden Chlor- und Jodverbindung in der Mitte stehend, in allen Versuchen eine immer noch zu große Löslichkeit zeigte.

Anm. 2. Im Handel kommen mitunter baryt- und kalkhaltige Thalliumkarbonatpräparate vor. Man achte also hierauf bei deren Verwendung zur Herstellung von reinem Thalliumsulfat, -acetat oder -nitrat. Ein zur Jodchlortrennung dienendes Thalliumsulfat muß völlig rein sein.

c) Die Ammoniakmethode. — Sie beruht auf der Leichtlöslichkeit des Chlorsilbers in starkem Ammoniak gegenüber der großen Unlöslichkeit des Jodsilbers in diesem Reagens. Zur Trennung löst man je 0·25—0·3 g NaCl + KJ in 20—25 ccm Wasser, fällt beide Halogene mit einem möglichst geringen Überschuß von Silberlösung, fügt 1 ccm verdünnte Salpetersäure zu, dampft direkt im Becherglase auf dem H_2O-Bade bis fast zur Trockne und übergießt den Rückstand mit 75—100 ccm Ammoniak von 0·89 Dichte, indem man gleichzeitig das angewandte Gewicht desselben durch Wägung (aus der Differenz nach S. 3) auf einer guten Handwage feststellt. Hierauf wird das Ganze wohl bedeckt $^1/_2$—1 Stunde digeriert, von dem rein gelb gefärbten Jodsilber abfiltriert, dasselbe jetzt nur mit kaltem Wasser ausgewaschen und alsdann — wie weiter oben — gewogen. Der so erhaltenen Jodsilberquantität zählt man schließlich die durch Sonderversuche ermittelte Menge hinzu, welche von dem Ammoniak gelöst wurde und $^1/_{2493}$ seines Gewichtes beträgt (Chem. Gaz. 1859. p 137). — Diese Art der Jodbestimmung ist weniger für wissenschaftliche als vielmehr praktische Zwecke geeignet und als eine rasche Bestimmungsart relativ größerer Mengen von Jod neben Chlor zu betrachten. Die schließliche Wiederabscheidung und Wägung des gelösten Chlors kann nicht angeraten werden.

Schon seit geraumer Zeit erhalten wir mit der folgenden Modifikation auch für diese Trennungsmethode ganz genaue Resultate:

Man löse ca. 0·3 g reines NaCl und 0·3 g reines KJ in 150 ccm Wasser auf, fälle alsdann kalt Chlor und Jod gemeinsam mit einem geringen Überschuß an Silbernitrat und gebe nach beendigter Fällung 7 ccm konz. HNO_3 hinzu. Hierauf wird so lange auf dem Wasserbade (bedeckt) erwärmt bis sich der hellgelbe Niederschlag gut abgesetzt hat, worauf man völlig erkalten läßt. Man fügt jetzt 70 ccm stärkstes Ammoniak hinzu und rührt so lange um, bis der restierende Niederschlag rein gelb

erscheint, worauf nach Vermischen mit 60 ccm absoluten Alkohol das Ganze über Nacht vor Licht geschützt stehen bleibt. Man filtriert nun ab und wäscht den gelben Jodsilberniederschlag anhaltend mit heißem, anfangs alkoholhaltigem Wasser aus.

Die Wägung des so isolierten Jodsilbers geschieht in der bereits beschriebenen Weise. In dem Filtrate davon kann man das Chlorsilber entweder direkt durch Ansäuern mit HNO_3 oder nach dem Verjagen der größten Ammoniakmenge und des Alkohols ausscheiden.

Anmerkung. In wasserfreiem alkoholischen Ammoniak ist auch das Chlorsilber so gut wie unlöslich.

2. Direkte Fällung in Verbindung mit der Bestimmungsmethode aus der Differenz. — Hierzu fällt man in der einen Hälfte der vorliegenden Lösung (50 ccm von 100) wie bei I. das Jod als PdJ_2, während in der verbleibenden zweiten Portion beide Halogene zusammen mit Silberlösung niedergeschlagen und im Asbestrohr gewogen werden (S. 11). Berechnet man jetzt aus der erhaltenen Quantität Palladiumjodür die diesem entsprechende äquivalente Menge Silberjodid und zieht sie von AgCl + AgJ ab, so erfährt man hieraus das vorhandene Chlor.

Anmerkung. Hier wird man das Jod vorteilhafter mit einer Palladiumchlorürlösung fällen.

II. Jod von Brom [CXIII].

1. Das reine direkte Fällungsverfahren: Die Palladiummethode. Genau wie bei I. 1. a) auszuführen. Die spezielle Wägung des Bromsilbers vgl. bei II. S. 385.

Nicht anwendbar sind die Thallium- und die Ammonmethode.

2. Direkte Fällung in Verbindung mit der Bestimmungsmethode aus der Differenz. — Grundlage und Ausführung ist die gleiche wie bei I. 2. Das in 50 von 100 ccm Bromjodidlösung gefällte und gewogene Palladiumjodür wird auf Silberjodid berechnet und von dem [AgBr + AgJ]-Gewicht der zweiten Hälfte subtrahiert, aus welcher Zahl sich das gegebene Brom berechnen läßt. Auch hier empfiehlt sich die Fällung des Jods mit Palladiumchlorür.

Die mittelbare oder indirekte Bestimmung des Chlors neben Brom oder neben Jod [CXIV].

Dieselbe beruht auf der Verdrängung des Broms oder Jods durch das chemisch reaktivere Chlor, entsprechend den Gleichungen:

I. $AgBr + Cl = AgCl + Br$ und
II. $AgJ + Cl = AgCl + J$.

Ausführung der Methode. — I. Modifikation. — Man löst je 0·25—0·3 g NaCl und KBr in 75—100 ccm Wasser, fällt heiß mit überschüssiger Silberlösung unter Zusatz von einigen Kubikzentimeter verdünnter Salpetersäure und sammelt das Gemenge von AgCl und AgBr im gewogenen Asbestrohr (11), um es darin nach dem Trocknen bei 125—150° zu wägen. Hierauf klammert man das Rohr horizontal ein (vgl. S. 226), erwärmt es 15—20 Minuten mit fächelnder Flamme in einem durch konz. Schwefelsäure getrockneten Chlorstrome, läßt im Glockenexsikkator über Kali erkalten und wägt. Findet bei einer Wiederholung der Chlorbehandlung in der Hitze keine Gewichtsabnahme mehr statt, so ist alles Brom durch Chlor vertrieben. Man reguliere die einzuhaltende Temperatur derartig, daß zunächst kein Schmelzen der Substanz erfolgt, sondern schmelze erst am Schluß alles zusammen; danach drehe man zeitweilig das Rohr im Schlauche herum △ zur besseren Ausbreitung der Masse im Interesse vollkommener Chloreinwirkung.

II. Modifikation. — Das gefällte Gemisch von Chlor- und Bromsilber wird auf einem kleinen Filter gesammelt u. s. f., der recht trockene Niederschlag auf ein möglichst vollständig flaches Porzellanschälchen geschüttet (11), das Filter in den Trichter wieder hineingepaßt und mit warmem Ammoniak völlig extrahiert (Bechergläschen). Letztere Lösung verdampft man in einem geräumigen gewogenen Porzellantiegel zur Trockne, fügt die Hauptmenge hinzu, schmilzt und wägt, worauf jetzt das Erhitzen im Chlorstrome (vgl. 40 und 58) unter Beachtung des oben bei I. Gesagten erfolgt. Man erhitze das erste Mal 15—20 Minuten, ein zweites, eventuell drittes Mal nur je 10 Minuten und hüte sich insonderheit vor jeder Chlorsilberverflüchtigung. Eine weitere Schwierigkeit besitzt die II. Modifikation dadurch, daß sich Chlor- und Bromsilberammoniak bei dem Verdampfen etwas zersetzt und mitunter der betreffende Eindampfrückstand ganz dunkel aussieht, weshalb ich die Modifikation I für genauer halte.

In ganz gleicher Weise läßt sich auch die mittelbare Trennung von Jod und Chlor ausführen, wobei aber die Modifikation II ausgeschlossen ist wegen der zu minimalen Löslichkeit des Jodsilbers in Ammoniak.

Anmerkung. Sind nur sehr geringe Mengen von Brom oder Jod neben viel Chlor vorhanden, so fällt die Differenz in den Wägungen vor und nach der Chlorierung zu klein und demgemäß das Resultat nicht sicher genau aus. Die mittelbare Trennung von Jod und Chlor gewährt noch bessere Werte als diejenige von Brom neben Chlor infolge der größeren Äquivalentdifferenz.

Berechnung. — Die bei der Umwandlung des Bromsilbers oder Jodsilbers in Chlorsilber erhaltene Gewichtsdifferenz D ist proportional dem Unterschiede der Molekulargewichte des Silberbromids und des Silberchlorids beziehungsweise des Silberjodids und Silberchlorids:

A. Atomgewichte.	B. Molekulargewichte.
Cl = 35·45	AgCl = 143·38
Br = 79·96	AgBr = 187·89
J = 126·86	AgJ = 234·79
Ag = 107·93	

C. Die Molekulargewichtsdifferenzen.

$$AgBr - AgCl = 44{\cdot}51$$
$$AgJ - AgCl = 91{\cdot}41$$

Somit findet man das von Chlor ersetzte Brom durch den Ansatz

$$44{\cdot}51 : D = 79{\cdot}96 : x$$

und das Jod aus

$$91{\cdot}41 : D = 126{\cdot}86 : x.$$

Bestimmung von Chlor und Brom neben Jod nach Gooch (das Austreibungsverfahren in Verbindung mit der Fällungsmethode).

Dasselbe beruht auf der Erfahrung, daß man sehr verdünnte Lösungen von Salzsäure auf $^1/_4$ ihres Volumens und mehr einkochen kann, ohne daß Chlor verloren geht (ein in die entweichenden Dämpfe eingehängtes Lackmuspapier wird nicht gerötet).

Ausführung. — Man gibt je 0·3—5 g NaCl + KJ oder KBr + KJ in einen großen Kochkolben von über Litergröße, löst in 600—700 ccm Wasser unter Zusatz von 2—3 ccm verdünnter Schwefelsäure auf, setzt nun das Jod mit einer genügenden

Menge reinem Natriumnitrit (resp. aus gewöhnlicher kalter Nitritlösung durch Schwefelsäure entwickeltem Gase) in Freiheit und kocht die Flüssigkeit so lange, bis alle Gelbfärbung verschwunden ist und rotes Lackmuspapier von dem entweichenden Dampfe nicht mehr lavendelblau gefärbt wird, wozu man ungefähr $^1/_2$ Stunde braucht. Man achte darauf, daß das Volumen der Lösung nicht unter 500 ccm herabgeht. Aus der in ein großes Becherglas überspülten restierenden Flüssigkeit fällt man schließlich das Chlor beziehungsweise das Brom mit Silbernitrat und bestimmt es nach S. 10 oder 384.

Anm. 1. Die Isolierung des Jods darf auch durch Ferrisulfat geschehen.

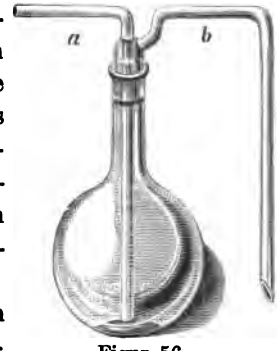
Anm. 2. Sind alle 3 Halogene gegeben, so trennt man das restierende Gemisch von Cl und Br nach S. 395.

Anm. 3. Unter Zuhilfenahme des Apparates (Figur 57) läßt sich das indirekte Goochsche Verfahren in ein direktes verwandeln.

Direkte Trennung[1] von Jod, Brom und Chlor [CXV].*

A. Die Essigsäuremethode.

Hierzu ist ein Glaskolben mit einem besonderen, nur aus Glasteilen bestehenden Destillieraufsatz erforderlich, wie ihn die beigegebene Zeichnung (Figur 56) deutlich veranschaulicht. Man wähle ihn ziemlich starkwandig und von $1\,^1/_4$—$1\,^1/_2$ Liter Inhalt. Man beachte besonders, daß das rechtwinklig durch den Randstöpsel geführte Glasrohr *a* bis nahe auf den Boden des Gefäßes reicht, und das ferner das Eintauchrohr *b* zuerst in stumpfwinklicher Richtung zu dem Innenrohr angesetzt ist, um dadurch jedem Überspritzen von seiten der lebhaft siedenden Flüssigkeit vorzubeugen.

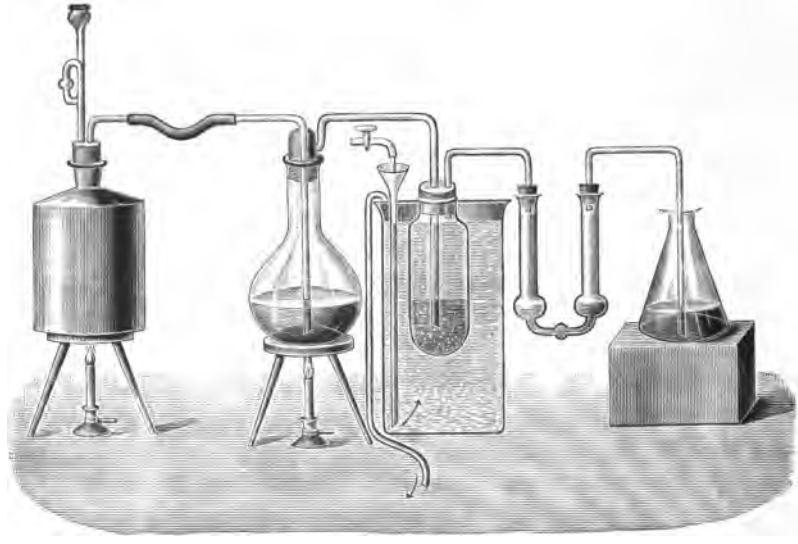


Figur 56.

Die Lösung, welche abgewogene Mengen von Kochsalz, Kaliumbromid und Kaliumjodid (0·25—0·3 g von jedem Salz) enthält, wird zunächst auf ein Volumen von ungefähr 750 ccm verdünnt und durch Zusatz von 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 4 resp. 15 ccm Säure 1 : 10) angesäuert, welche Verdünnung

[1] Literatur: Zeitschr. f. anorg. Chem. I, 144 u. 245; V, 8; vgl. ferner Anm. 3, S. 401.

erforderlich ist, um eine gleichzeitige Verflüchtigung von etwas Chlor- und Bromwasserstoffsäure zu vermeiden (vgl. Gooch a. a. O.). Alsdann schüttet man zu der kalten Flüssigkeit eine Lösung von 1 g chlorfreiem Natriumnitrit in 10 ccm Wasser, worauf man den Kolben sofort schließen muß. Der Inhalt desselben färbt sich durch ausgeschiedenes Jod auf der Stelle rotbraun. Nunmehr wird das Ableitungsrohr des Kolbens, wie es Figur 57



Figur 57.

illustriert, in eine möglichst tiefe Zylinderflasche von wenigstens 550 ccm Inhalt[1] eingeführt, welche eine Mischung von 50 ccm reiner Natronlauge + 50 ccm Wasserstoffsuperoxyd enthält und mittels eines doppelt durchbohrten Korkes verschließbar ist. Durch die zweite Durchbohrung des letzteren geht ein doppelt rechtwinklig gebogenes Glasrohr, das mit dem längeren Schenkel in ein Péligotrohr mündet, worin sich ebenfalls die nötige Menge Wasserstoffsuperoxydnatronlauge befindet, um darin mechanisch mit übergerissene Jodspuren zurückzuhalten. Am Schluß ist noch ein Becherkolben aufgestellt, 25—50 ccm sehr verdünntes Natriumsuperoxyd enthaltend, und mit einem durchbohrten Uhrglase bedeckt. Durch Einstellen in kaltes Wasser wird die Hauptvorlage kühl

[1] Hierfür kann auch eine passende Kochflasche von ca. 1·5 Liter Inhalt genommen werden.

gehalten.[1] Jetzt leitet man durch das Kochflaschenrohr *a* einen Wasserdampfstrom ein. Der Inhalt des Kolbens erwärmt sich rasch und es erfüllen violette Joddämpfe den leeren Raum, welche sich zum Teil in dem noch kalten Ableitungsrohr in Kristallen kondensieren und später in der Vorlage unter starker Sauerstoffentwickelung zur Absorption gelangen. Ist der Inhalt des Kolbens einmal ins Sieden geraten, so entfärbt er sich verhältnismäßig schnell, so daß nach Verlauf einer Viertelstunde totale Farblosigkeit eintritt als ein Zeichen der vollständigen Austreibung des Jods. Jetzt muß der Zylinder vorsichtig entfernt und dabei das Eintauchende der Röhre mit heißem Wasser gut abgespritzt werden, dann erst darf man den Dampfstrom unterbrechen, da sonst ein Zurücksteigen des Vorlageinhaltes in den Kolben sich ungemein leicht ereignen kann. Der Inhalt der beiden Vorlagen wird nun quantitativ in eine Porzellanschale gebracht und dieselbe bedeckt auf dem Wasserbade erwärmt, nach weiterem Zusatz von 50 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung zur möglichst vollständigen Oxydation geringer Mengen von Natriumnitrit. Im Verlauf einiger Stunden wird unter Umrühren zu der alkalischen Flüssigkeit Silberlösung hinzugefügt. Das zuerst vorwiegend niedergeschlagene braune Silberoxyd verschwindet beim Umrühren wieder unter Silberjodidbildung, und man fährt daher mit dem Zusatze von Silbernitrat so lange fort, bis die dunkle Farbe des Niederschlages nicht mehr in Gelb übergeht, was die vollständige Verwandlung des Natriumjodids in Silberjodid anzeigt. Die erhaltene Fällung säuert man mit Salpetersäure an und erwärmt sie einige Stunden auf dem Wasserbade, bis sich das Jodsilber gut abgesetzt hat, worauf man heiß abfiltriert, anhaltend trocknet, verascht, schmilzt und wägt. Ein Erkaltenlassen der Flüssigkeit ist zu vermeiden, da sich unter Umständen eine Kleinigkeit Silbernitrat dem Niederschlage beimischt, welches sich durch nachträgliches Auswaschen nur schwer wieder entfernen läßt.

Jetzt schreitet man zur Trennung des in dem Kolbeninhalte befindlichen Broms und Chlors. Zu diesem Ende wird zuerst die saure Lösung mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht, um ein Verflüchtigen von Brom- und Chlorwasserstoffsäure bei dem nun-

[1] Man benutzt zweckmäßig als Kühlgefäß ein großes, starkwandiges Becherglas (Stutzen), um den ganzen Vorgang ungehindert beobachten zu können und achte auf eine gute und richtige Regulierung der Wasserkühlung.

mehr folgenden Eindampfen zu verhüten. Wenn die Flüssigkeit bis auf ca. 50 ccm konzentriert ist, wird sie wieder in den Kolben[1] zurückgegeben und nach dem Erkalten durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) schwach angesäuert[2], worauf man 60 ccm verdünnte Essigsäure (1 : 2 Wasser) und desgleichen eine konz. Lösung von 1·5 Kaliumpermanganat hinzugibt. Nunmehr bringt man die bereits beschriebenen Vorlagen mit dem Reaktionskolben wiederum in Verbindung und leitet einen Dampfstrom durch die Gefäße. Es zeigt sich sehr bald eine mehr und mehr zunehmende Trübung der Flüssigkeit, durch Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat, und gelbrote Bromdämpfe steigen in reichlicher Menge auf. Der Dampfstrom bei dem Hinübertreiben derselben darf nicht zu lebhaft genommen werden, um sicher eine vollständige Absorption des Broms durch die vorgelegte Natronlauge zu erzielen.[3] Die Destillation dauert im ganzen $^3/_4$—$^5/_4$ Stunden, worauf der Apparat auseinandergenommen wird, um den Inhalt der Vorlagen in eine Porzellanschale zu entleeren und darin eine Zeitlang zu erwärmen (vgl. weiter oben). Schließlich nimmt man die Fällung des Broms mit einer Mischung von Silberlösung und Salpetersäure (10 prozentige Silberlösung mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salpetersäure), die sich hierzu vorzüglich bewährt hat, vor, stellt die Fällung 1—2 Stunden auf ein Wasserbad, filtriert das Bromsilber noch heiß ab (vgl. weiter oben bei Jod) und wägt es.

Es erübrigt jetzt nur noch, das im Destillationsrückstande verbliebene Chlor zu ermitteln. Zu diesem Zweck muß zuerst durch Zusatz von Natronlauge und etwas Alkohol das bei der Reaktion nicht in Aktion getretene Kaliumpermanganat reduziert werden, was durch kurzes Erwärmen der Mischung rasch von statten geht, worauf man die ausgeschiedene Manganverbindung auf einem geräumigen Filter abfiltriert und mit nur lauwarmem Wasser auswäscht, da bei Anwendung von kochendem Wasser der feinkörnige Niederschlag etwas trübe durchläuft. Das klare Filtrat wird schließlich mit Salpetersäure angesäuert und das vorhandene

[1] Es ist praktisch, bei kleineren Flüssigkeitsmengen auch entsprechend kleinere Kolben von $^3/_4$ bis 1 Liter Größe zu nehmen.

[2] Zeitschr. f. anorg. Chemie 1897 Bd. XV, 66.

[3] Auch soll nicht zuviel Essigsäure der Kochflüssigkeit entzogen werden. Zur Erreichung letzteren Zweckes hat sich am besten ein konstant auf 250—300 ccm zu haltendes Flüssigkeitsvolumen (Marke!) bewährt.

Chlor mit Silberlösung gefällt. Das bei der Destillation im Überschuß verbliebene Permanganat kann auch ganz direkt durch Ansäuern der Flüssigkeit mit Salpetersäure und Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd reduziert werden u. s. f. (s. das Nähere weiter unten).

Anm. 1. Es gehört zu den Hauptbedingungen der Methode, eine vollkommen reine Essigsäure bei der Überdestillation des Broms zu verwenden, da dieses auf Beimengungen an Kapronsäure, Furfurol etc. einwirkt, wodurch die Resultate um 0·25—0·5 Proz. zu niedrig ausfallen können.

Anm. 2. Das Gemisch der bei der Reaktion mit $KMnO_4$ entstandenen und vor der Chlorfällung abzufiltrierenden Manganoxyde wäscht man auch vorteilhaft mit einer 1proz. Natriumnitratlösung (chlorfrei!) aus, um ein etwaiges Trübedurchlaufen des Niederschlags sicher zu vermeiden.

Anm. 3. Es darf nicht vergessen werden, alle Reagentien vor ihrem Gebrauche auf einen etwaigen Chlorgehalt sorgfältigst zu prüfen, da ja schon ein geringer Chlorgehalt bei der Menge der anzuwendenden Zusätze einen größeren Fehler verursachen würde.

Anm. 4. Vorschrift für je 0·25 g Kaliumbromid und Natriumchlorid = 50 ccm Lösungswasser, verdünnt mit 60—66 ccm 33 volumenproz. Essigsäure, darauf versetzt mit einer gesättigten Lösung von 1 g Kaliumpermanganat und schließlich im Dampfstrome mindestens eine Stunde gekocht. Früher nahm ich nur 45—50 ccm verdünnte Essigsäure 1:2, indes wurde beobachtet, daß ein vermehrter Zusatz der Säure den Verlauf der Reaktion nur begünstigte. Desgleichen verhielten sich konz. Lösungen geeigneter als schwächere, da bei einer zu großen Verdünnung die Zersetzung nur langsam und nicht so vollständig von statten geht. Ferner erwies es sich stets als am sichersten, die Destillation in einem Dampfstrome auszuführen (ein bloßes direktes Abdestillieren genügte nicht immer) und dieselbe nach dem Verschwinden der zuerst auftretenden Bromdämpfe noch länger fortzusetzen, da die völlige Austreibung geringer, in Flüssigkeiten gelöster Brommengen trotz der großen Flüchtigkeit dieses Halogens doch geraume Zeit beansprucht.

Anm. 5. Fügt man der abschließenden Becherkolbenvorlage einige Kubikzentimeter Ammoniak hinzu, so muß sich jedes Entweichen von Brom im Endgefäß durch das Auftreten von Bromammoniumdämpfen sofort erkennen lassen, welche Probe aber stets negativ ausfiel.

Anm. 6. Die bei der Abscheidung von Jod und Brom vorsichgehenden Reaktionen:

I. $2KJ + 2HNO_2 + 2H_2SO_4 = 2J + 2HKSO_4 + 2NO + 2H_2O$;

II. $2KJ + \overset{III}{Fe_2}(SO_4)_3 = 2J + 2FeSO_4 + K_2SO_4$;

III. $6KBr + 2KMnO_4 + 4H_2SO_4 = 3Br_2 + 2MnO_2 + 4K_2SO_4 + 4H_2O$;

IV. a) $6NaOH + 6J = 5NaJ + NaJO_3 + 3H_2O$;

b) $NaJO_3 + 3H_2O_2 = NaJ + 3H_2O + 6O$.

Anm. 7. Es ist hier noch notwendig darauf aufmerksam zu machen, daß die Reduktion von Jodat zu Jodid durch H_2O_2 im status nascendi erfolgt bezw. aus dem zunächst entstehenden unterjodig- oder unterbromig-

sauren Natrium. Einmal entstandenes Jodat oder Bromat wird direkt nicht reduziert (vgl. S. 405).

Anm. 8. Will man eine Bestimmung des Chlorgehalts im käuflichen Brom ausführen, so bläst man an ein kapillar angezogenes Röhrchen ein Kügelchen, nicht größer als eine kleine Erbse, und füllt es damit etc. wie dies bei der Verbrennung organischer Flüssigkeit geschieht (vgl. GATTERMANNS Praxis VI. A.). Die zur Analyse abgewogene Menge darf nicht mehr als 0·25—0·3 g betragen. Man wirft jetzt das Kugelrohr direkt in den 50 ccm Wasser nebst 1—1·5 g reines Natron + 10—20 ccm Wasserstoffsuperoxyd enthaltenden Destillierkolben, zerstört es in der Flüssigkeit mit einem abgeplatteten dicken Glasstabe (umschwenken!), säuert nach vollzogener Aufnahme des Broms mit Schwefelsäure (1:10) an und destilliert nun bei Gegenwart der entsprechenden, überschüssigen Quantitäten Essigsäure und Kaliumpermanganat das Brom in dem Apparat (Figur 57) ab u. s. f.

Bestimmung des Bromgehaltes natürlicher Salzsoolen und damit zusammenhängender Laugen.

Obige Wässer, sowie im besonderen die bei der Salzgewinnung restierenden Mutterlaugen enthalten zum Teil bedeutende Mengen Chlorcalcium. Eine direkte Bestimmung des Broms nach der von BERGLUND angegebenen Methode (siehe weiter unten „Geschichtliches") ist daher hier ohne vorherige Entfernung der Calciumverbindung nicht wohl angängig, da das neben Kaliumpermanganat zur Verwendung kommende saure schwefelsaure Kalium sofort umgesetzt werden würde. Aus gleicher Ursache kann im vorliegenden Falle die von WITHE vorgeschlagene und neuerdings von SCHIERHOLZ vorher ausgearbeitete Modifikation nicht unmittelbar benutzt werden, denn dieselben nehmen zur Isolierung des Broms an Stelle des Monokaliumsulfats Aluminiumsulfat. Allein die bei der Austreibung des Broms mit Kaliumpermanganat gewählte Essigsäure mußte auch bei Mutterlaugen und anderen natürlichen Bromsalzlösungen ihren Zweck erfüllen.

I. Kreuznacher Mutterlauge.

Die ersten direkten Versuche mit Kreuznacher Mutterlauge ergaben etwas zu hohe Werte, bis die Analyse in der folgenden Weise modifiziert wurde. Offenbar lagen zu konzentrierte Flüssigkeiten vor (die Kreuznacher Mutterlauge enthält z. B. 30 Proz. feste Bestandteile). Durch eine richtige Verdünnung konnte man sicher hoffen, zum Ziele zu gelangen, was auch die unter diesen Verhältnissen versuchten Analysen sehr bald bestätigten.

Man verdünnt danach zunächst 50 ccm der Mutterlauge mit 25 ccm Wasser, gibt sodann überschüssige Natronlauge unter nachträglicher Wiederansäuerung mit Salpetersäure, alsdann 50—60 ccm Essigsäure (33 proz.), sowie 1·5 g Kaliumpermanganat in wässriger Lösung hinzu und führt nun die Abdestillation des Broms in der oben beschriebenen Weise aus.

Analysenresultate. — Spez. Gewicht der Lauge = 1·3095.

50 ccm Lauge gaben = 0·9541 g AgBr = 0·4680 $MgBr_2$ = 0·714 %. Im Vergleich mit den besten früheren Analysen stellt sich der Bromgehalt wie folgt:

I.		II.
$MgBr_2$-Gehalt der Kreuznacher Mutterlauge nach früheren Bestimmungen:		$MgBr_2$-Gehalt nach der neuen Methode = 0·714 %.
Bunsen	= 0·532 %	Mehrere gesondert nach indirekten Methoden ausgeführte Bestimmungen ergaben im Durchschnitt = 0·640 %.
Polstorf (1852)	= 0·688 „	
Mohr (1854)	= 0·767 „	
Fehling	= 0·615 „	
H. Aschoff (1878)	= 0·765 „	

Bei der Bestimmung des Bromgehaltes von Mutterlaugen verfährt man immer am besten in der Weise, daß man, falls das spez. Gew. der Flüssigkeiten ein sehr hohes ist, dieselben mindestens bis zu einer Dichte 1·20 verdünnt u. s. f.

II. Mutterlauge aus Dürkheim in der Rheinpfalz.

Diese Mutterlauge bildet eine schwach gelblich gefärbte dicke Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·228. Sie hinterläßt beim Eindampfen 26·39 Proz. festen, erhebliche Mengen von Calciumchlorid enthaltenden Rückstand, so daß sie also eine ziemlich stark eingedampfte Lauge darstellt. Die Analyse wird unter Beachtung des angegebenen Verdünnungsgrades ausgeführt. Zur Kontrolle wurde auch hier der Bromgehalt unter sorgfältigster Einhaltung aller möglichen Vorsichtsmaßregeln nach der indirekten, sehr viele Zeit beanspruchenden Methode bestimmt.

Resultate. — Direkte Bestimmung: 50 ccm Mutterlauge gaben 0·1732 g AgBr = 0·08435 $MgBr_2$ = 0·1374 %.

Indirekte Methode: Das aus 25 ccm der Lauge erhaltene Silberchloridbromid verlor im Chlorstrom = 0·0204 g, entsprechend 0·0861 g AgBr = 0·0421 g $MgBr_2$ = 0·1371 %.

Vergleichsweise Zusammenstellung der früheren Analyse mit den neuen Ergebnissen.

1. Eine frühere Bestimmung aus dem Bunsenschen Laboratorium ergab = 0·1680 % $MgBr_2$;
2. die indirekte Methode lieferte = 0·1371 „ „
3. die direkte Destillationsmethode = 0·1374 „ „

III. Mutterlauge aus Bad Nauheim.

Die Lauge bildete eine ziemlich stark gefärbte ölige Flüssigkeit vom spez. Gew. 1·351. Es lag somit ein sehr stark eingedicktes Präparat vor. Die Ausführung der Analyse geschah wie bei I und II.

Resultate: Direkte Bestimmung = 0·1800 % $MgBr_2$
und indirekte Methode = 0·2013 „ „

Anmerkung. Wie die vorausgegangenen Beispiele beweisen, hat sich die direkte Halogentrennungsmethode auch für die speziellen Aufgaben der Wasseranalyse ausgezeichnet bewährt. Gerade bei Gegenwart größerer, bezw. relativ größerer Mengen von Chlorverbindungen scheint die Austreibung des Broms sogar schneller und glatter vor sich zu gehen, als bei nur geringem gleichzeitigen Chloridgehalte.

IV. Direkte Bestimmung des Jods in der Kreuznacher Mutterlauge.

Hierzu bedient man sich eines zwei Liter Inhalt fassenden großen Destillierkolbens und erhitzt darin wenigstens 500 bis 1500 ccm Mutterlauge, welche man zuvor mit einigen Tropfen Essigsäure[1] ansäuert, worauf durch das Rohr *a* Dämpfe von salpetriger Säure eingeleitet werden bis sich der Luftraum über der Flüssigkeit gelbrot zu färben beginnt. Auf die eigentliche Destillation im wirklichen Dampfstrome rechnet man 15 bis 20 Minuten Zeitdauer. Jetzt wird der Inhalt der Vorlagen in eine Porzellanschale gebracht und genügend lange erwärmt zur Zersetzung des überschüssigen Wasserstoffsuperoxydes; alsdann fügt man Silberlösung hinzu und säuert das Ganze mit Salpetersäure an.

Die schwach getrübte Flüssigkeit klärt sich auf dem Wasserbade unter Bildung gelber Flocken von Jodsilber, welche man abfiltriert und wägt.

Anm. 1. Viele in dieser Weise vorgenommene Bestimmungen ergaben im Mittel einen Gehalt von 0·0009—0·0010 % Jodmagnesium (auf 100 Teile berechnet) in der Kreuznacher Mutterlauge. Da dieser Wert mit

[1] Schwefelsäure ist wegen des sehr bedeutenden Calciumchloridgehaltes der Mutterlauge nicht anwendbar.

dem von älteren Analytikern unter Aufwand vieler Mühe festgestellten Jodgehalt der Kreuznacher Mutterlauge sehr gut übereinstimmte, so war dadurch zugleich ein maßgebender Beweis geliefert über die große Genauigkeit, womit man sogar recht geringe Jodmengen neben den anderen Halogenen nach dem Destillationsverfahren ohne besondere Schwierigkeiten direkt zu bestimmen imstande ist.

Anm. 2. Bei der Ermittelung sehr kleiner Mengen von Jod und Brom kann man die vorgelegte Absorptionsflüssigkeit entsprechend verdünnter nehmen und ferner das Péligotrohr ganz weglassen, sich also am Ende mit einem offenen Becherkolben begnügen.

Anm. 3. Geschichtliches. — Die erste quantitative Isolierung von Brom durch Kaliumpermanganat rührt von E. Berglund in Gothenburg her. Derselbe wandte hierzu ein Gemisch von Kaliumbisulfat und -permanganat an und vertrieb das Brom in der Kälte (in der Wärme wird gleichzeitig Chlor freigemacht) durch ein mehrstündiges Durchleiten eines Luftstromes, um es danach unter noch etwas unzureichenden Absorptionsverhältnissen in Natronlauge aufzufangen (Zeitschr. anal. Chem. (1885) **24**, 184). Daselbst teilte Vortmann ein Jahr später (**25**, 172) ein anderes Verfahren zur Trennung von Brom und Chlor durch Austreiben des ersteren mit Bleisuperoxyd bei Gegenwart freier Essigsäure mit und endlich war es Gooch, welcher 1890 die salpetrige Säure zur indirekten Analyse des Jods neben Brom und Chlor benutzte (Ber. **23**, 436 und 704). Zwei Jahre nach diesen Versuchen gelang mir zusammen mit K. Aschoff die erste vollständig durchgeführte direkte quantitative Trennung aller drei Halogene (Zeitschr. f. anorg. Chem. 1892, I, 146), welcher sich unmittelbar darauf die das gleiche Problem lösenden Arbeiten von Schierholz (Monatshefte d. Chem. (1892) **13**, 1) und Friedheim (Zeitschr. anorg. Chem. (1892) I, 407) anschlossen. White (Chem. News **57**, 283 und **58**, 229) bedient sich zur Bromaustreibung einer Mischung von Aluminiumsulfat und Permanganat und Weiss (Repert. anal. Chem. **5**, 238) ersetzt ersteres durch Ferrosulfat. Die Reduktion der Chlorate, Bromate und Jodate zu den entsprechenden Halogeniden (s. weiter unten) habe ich zusammen mit A. Jahn 1901—1902 ausgeführt.

B. Die Phosphorsäuremethode.

Sie unterscheidet sich im Prinzip von der Essigsäuremethode auf S. 393 nur dadurch, daß an Stelle der letztgenannten Säure die Phosphorsäure tritt. Die Vorlageflüssigkeiten können ebenfalls wie daselbst mit einer alkalischen Lösung von Natriumhyperoxyd beschickt werden. Neuerdings benutzen wir aber hierfür ausschließlich eine ammoniakalische Lösung von Hydrazinsulfat und führen die Trennung wie folgt aus:[1]

[1] Diese neue Trennungsmethode ist von W. Storp und mir vor etwa zwei Jahren bereits ausgearbeitet und durch zahlreiche Analysen begründet worden.

Nachdem die abgewogenen Salze (je 0·25 NaCl, KBr und KJ) quantitativ in den Destillationskolben gespült sind, füllt man denselben mit destilliertem Wasser auf 750 ccm[1] an, gibt 15 ccm verdünnte H_2SO_4 (1 Vol. gewöhnliche reine konz. Säure: 10 Vol. H_2O) und 1 g Natriumnitrit hinzu und schließt schnell den Kolben. In der Zylindervorlage (S. 394) befindet sich eine Lösung von 7—10 g Hydrazinsulfat in 90 ccm H_2O, der 10 ccm konz. Ammoniak zugefügt ist. Zwei nachfolgende Péligotsche Röhren sind nur mit destilliertem Wasser angefüllt. Nach dieser Vorbereitung beginnt die Destillation, und zwar in der Weise, daß das Volumen im Jodkolben möglichst unverändert bleibt. Dies gelingt leicht, wenn man durch Regulierung der Flammen dafür sorgt, daß das aus dem Dampfkessel übergehende Wasser in dem Jodkolben nicht zur Kondensation gelangt, deshalb sei die Flamme unter dem Dampfkessel entsprechend klein und die unter dem Jod hinreichend groß. Nach der Entfärbung der Flüssigkeit im Destillationskolben (Zeitdauer ungefähr eine Stunde) unterbricht man die Destillation.

Man vereinigt nun die Hauptvorlagenflüssigkeit mit dem Inhalte der beiden Péligotrohre und filtriert, um etwa ausgeschiedene organische Substanzen zu entfernen, säuert das Filtrat entweder schwach mit Essigsäure an und fügt dann erst einige ccm Salpetersäure zu, oder man fügt sofort überschüssige Salpetersäure hinzu[2] und füllt in der Kälte mit 1 g Silbernitrat in 10 ccm H_2O gelöst. Nachdem man 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und von Zeit zu Zeit mit dem Glasstabe umgerührt hat, sammelt man das rein gelbe Jodsilber auf einem Filter und wäscht mit heißem Wasser, dem etwas Salpetersäure zugefügt ist, aus. Der andauernd getrocknete Niederschlag wird in einem Porzellanschälchen gesammelt, das Filter für sich bei recht gelinder Hitze verascht, mit einigen Tropfen HNO_3 oxydiert, mit etwas HJ eingetrocknet, darauf alles Jodsilber zugefügt und nun gelinde bis zum beginnenden Schmelzen erwärmt.

Die im Destillationskolben verbliebene Flüssigkeit wird mit Ammoniak oder reiner Natronlauge neutralisiert, mit Schwefelsäure (1 : 10) wieder etwas sauer gemacht und nun mit 20 ccm

[1] Es ist sehr praktisch, sich hierzu den Kolben ein- für allemal zu markieren.

[2] Wobei sich kein Jod ausscheidet. Die Lösung wird nur vorübergehend gelb, bei dem Umrühren aber wieder farblos.

einer 20 proz. Phosphorsäure von dem speziellen Gewicht 1·122, sowie 1·25 g $KMnO_4$ (in 30 ccm Wasser gelöst) versetzt. Die Destillation findet unter denselben Bedingungen (Flüssigkeitsvolumen 750 ccm etc.) wie bei der Jodbestimmung statt und dauert ca. eine Stunde. Hauptsache ist auch hier wieder, dafür zu sorgen, daß sich das Flüssigkeitsvolumen im Destillationskolben weder vermehrt noch verringert. In den Vorlagen befindet sich dieselbe Flüssigkeit wie bei der Jodbestimmung und wird das Destillat auch genau so wie vorhin angegeben weiter behandelt, nur daß man hier stets mit Salpetersäure allein ansäuert (Essigsäure hierbei nicht nötig: vgl. oben bei Jod). Im Kolben bleibt nur noch das Chlor zu bestimmen. Die Reduktion des Kaliumpermanganats nimmt man weit einfacher nicht wie bisher mit Alkohol in alkalischer Lösung, sondern mit H_2O_2 in saurer Lösung vor. Man gibt zu diesem Zwecke in den Kolben 15—20 ccm starke Salpetersäure, darauf tropfenweise 3 proz. Wasserstoffsuperoxyd bis die Flüssigkeit farblos und klar geworden ist, filtriert und fällt heiß mit 10 ccm einer 10 proz. Silbernitratlösung. Die nach dieser Methode erzielten Resultate zeichnen sich durch große Genauigkeit aus.

Wichtig und beachtenswert für die Phosphorsäuremethode ist im allgemeinen das Folgende: Schnelles, d. h. ununterbrochenes Arbeiten, halogenfreie Atmosphäre, nicht zu starker Dampfstrom, Einhaltung des Flüssigkeitsvolumens im Zersetzungskolben und Konstanz der Reagentienmengen (pro je 0·25 — 0·3 g der Halogenide).

Im besonderen überzeuge man sich von der Reinheit der benutzten Phosphorsäure, welche kein Chlor, keine Schwefelsäure etc. enthalten darf. Das spezifische Gewicht der 20 grädigen Säure kontrolliere man mit dem Aräometer, eventuell durch eine gewichtsanalytische Bestimmung ihres Gehaltes.

Das Bromsilber hält häufig geringe Mengen Wasser hartnäckig fest und ist daher genügend lange vor der Veraschung auszutrocknen, auch zum Schluß nicht zusammen zu schmelzen, dafür besser, mehrere Male zu wägen.

Ferner sorge man für ein wirklich chemisch reines kaliumchloridfreies Kaliumbromid als Ausgangsmaterial. Es schließt meist viel Feuchtigkeit ein, besonders nach längerer Aufbewahrung und muß deshalb vor der endgültigen Abwägung schwach ausgeglüht werden.

Es ist bei der Phosphorsäuremethode durch eine kleine Versuchsreihe nur noch festzustellen, wie viel freie Schwefelsäure man nach der Abdestillation des Jods in der Flüssigkeit zu belassen hat: entweder durch nicht vollständige Abstumpfung derselben mit reiner Natronlauge oder Zusatz von 5—10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure 1 : 10 nach ihrer vorherigen sorgfältigen Neutralisierung. Es erscheint dieser Nebenumstand nicht bedeutungslos, insofern er den sicheren Erfolg aller Operation in der Tat erleichtert. Ein ganz ähnliches Verhältnis beobachtete man auch bei der Essigsäuremethode zur Trennung von Brom und Chlor, wenn wie folgt verfahren wurde:

Nach der Entfernung des Jods neutralisiert man genau mit reiner starker Natronlauge, gibt noch 2 Tropfen derselben weiter hinzu, so daß die Flüssigkeit nunmehr alkalisch reagiert und dampft auf ca. 150 ccm ein. Jetzt neutralisiert man genau mit verdünnter H_2SO_4 1 : 10, fügt 1·2 g $KMnO_4$, 20—25 kleine Tropfen H_2SO_4 (1 : 10) und 20 ccm Eisessig zu und destilliert bei einem konstanten Volumen von 200—250 ccm Flüssigkeit (Marke!). Diese Beobachtung stimmt damit überein, daß die Trennung von Chlor und Brom allein (unter direkter Anwendung ihrer beiden reinen, also konstanten Salze) unter sonst gleichen Bedingungen ausgezeichnet gelingt bei einem Zusatz von 5 Tropfen verdünnter H_2SO_4 (1 : 10).

Anm. 1. Als Vorlageflüssigkeit kann auch Hydroxylamin angewandt werden, wozu man 10 g salzsaures Hydroxylamin mit Natronlauge übergießt und von dem Gemisch 50 ccm abdestilliert. Diese Lösung von freiem Hydroxylamin wird mit einigen ccm Ammoniak versetzt und damit die Hauptvorlage beschickt.

Anm. 2. Praktisch sehr bewährt hat sich die folgende Destillationsmanier: Sowohl der Dampfkessel als auch der Destillationskolben (Zuleitungsrohr mit einer Klemmschraube verschlossen) werden gleichzeitig angeheizt, Sobald sich genügend Dampf entwickelt, wird das Knierohr des Kessels mit dem des Kolbens verbunden, die Klemmschraube allmählich geöffnet und dann durch geeignetes Verkleinern der Flammen dafür Sorge getragen, daß ein langsamer Dampfstrom durch das Ganze geht, so daß sich das Flüssigkeitsvolumen weder vermehrt noch vermindert.

Anhang.

I. Über die quantitative Bestimmung der Blausäure durch Destillation.

Im Anschluß an die vorstehenden Analysen soll noch an dieser Stelle darauf hingewiesen sein, daß man den zur Halogen-

trennung konstruierten Destillationsapparat (Figur 57) auch zur quantitativen Bestimmung der Blausäure mit dem größten Vorteil verwenden kann, indem sich aus den mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeiten die Cyanwasserstoffsäure leicht durch Destillation mittels eines Dampfrohres austreiben und in verdünnter Natronlauge vollständig absorbieren läßt, aus welcher man später die Säure als Silbercyanid fällt und den Niederschlag in einem Asbestfilter zur Wägung bringt. Eine solche Isolierung und sehr genaue quantitative Wägung der Blausäure ist vielleicht in toxikologischen Fällen von Bedeutung. Es wurde früher u. a. eine derartige Bestimmung der Blausäure in einem mit Kaliumcyanid vergifteten Biere ausgeführt. Demselben waren 0·2 g eines 95 prozentigen Präparates zugesetzt. Die Hälfte der vorhandenen Flüssigkeit lieferte bei der Destillation 0·1960 g AgCy oder 0·3920 g für die ganze Menge, entsprechend 0·1900 g KCy, ein Resultat, was die große Genauigkeit der Methode verbürgt.

Die obige Methode ist gleichfalls zur Trennung der Blausäure von beigemengten Halogensalzen geeignet.

Das Silbercyanür AgCN kann auch auf einem gewogenen Filter bestimmt werden (197).

Die Blausäure darf im allgemeinen nur aus ganz schwach salpetersauren Lösungen mit Silbernitrat gefällt werden, da das Cyansilber durch Erwärmen mit Salpetersäure allmählich zersetzlich ist (96).

II. Über die Reduktion der Alkalichlorate, Bromate und Jodate zu Halogeniden.

Es ist dies eine ausgedehnte Untersuchung, welche ich zusammen mit Artur Jahn in der Zeit von Mai 1901 bis Juni 1902 ausgeführt habe und deren Resultate bereits von meinem Schüler in dessen Inaugeraldissertation Heidelberg bei J. Hörning vor fast Jahresfrist publiziert worden sind. Aus der demnächst von uns erscheinenden Abhandlung möge an dieser Stelle nur das Folgende Aufnahme finden:

1. Analyse von Kaliumchlorat.

Die Reduktion zu Chlorkalium beruht auf einem Zusatz von möglichst konzentrierter sog. roter rauchender Salpetersäure. Hierzu löst man etwa 0·4 g $KClO_3$ in 50 ccm H_2O auf und fügt zu

der Flüssigkeit aus einem Tröpfelglase vorsichtig 26 ccm der betreffenden Salpetersäure. Nach erfolgter vollständiger Einwirkung kann nun das Chlor direkt durch die Silberlösung gefällt werden.

2. Analyse von Kaliumjodat.

Hier erfolgt die Reduktion durch Hydrazinsulfat, und zwar unter den folgenden Bedingungen:

Die Substanz wird trocken mit ca. 2 g Hydrazinsulfat zusammengebracht, darauf mit einem Gemenge von 10 ccm reiner konzentrierter Natronlauge und 90 ccm Wasser übergossen, nach beendeter Reaktion stark verdünnt, angesäuert und mit Silbernitratlösung in geringem Überschuß gefällt. Schließlich hat man den Niederschlag längere Zeit zu erwärmen, beim Abfiltrieren mehrmals mit kochendem Wasser zu behandeln und auf dem Filter anhaltend auszuwaschen.

3. Kaliumbromat.

Die Ausführung der Analyse geschieht in derselben Weise, wie oben bei dem Jodate beschrieben ist.

4. Reduktionen mit Hydroxylaminsulfat.

a) In saurer Lösung.

Zirka $^1/_4$ g chlorsaures Kalium wird in 50 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit ca. 5 g schwefelsaurem Hydroxylamin in festem Zustande versetzt und mit einem guten Überschuß von Salpetersäure angesäuert und erwärmt, wonach die Umsetzung des gebildeten Chlorides mit Silbernitratlösung erfolgt.

Während bei dem Chlorate die Anwendung saurer Lösung am besten zum Ziele führt, ist bei dem Bromate und Jodate die Reduktion in ammoniakalischer Lösung am vorteilhaftesten zu wählen.

b) In ammoniakalischer Lösung.

1. Bromsaures Kalium.

Die Substanz wird in 50 ccm Wasser gelöst, dazu Ammoniak im Überschuß gefügt, schwefelsaures Hydroxylamin (ca. 5 g) zugesetzt und im übrigen genau wie früher verfahren.

2. Jodsaures Kalium.

Die Substanz wird in der gleichen Weise wie oben behandelt, wobei schon in der Kälte eine reichliche Gasentwickelung vor sich geht. Es ist jetzt nur noch nötig, die im Gange befindliche Reaktion durch Erwärmung der Flüssigkeit zu unterstützen, um einer völligen Zersetzung des Jodates sicher zu sein.

Außerdem unternahmen wir noch eine Reihe von Reduktionen mit Wasserstoffhyperoxyd, Ameisensäure und Aldehyden (auch mit Zucker).

III.

Im Anschluß an die Essigsäuremethode (s. S. 393) sei hier des Küsterschen Verfahrens Erwähnung getan, welcher das Jod bei Gegenwart der erforderlichen Menge von Natriumacetat mit Permanganat isoliert (siehe das Nähere Chem. Centralblatt 1898, Jahrg. **69**, 311).

IV.

Eine elektrolytische Trennung der Halogene fand Specketer (Zeitschr. f. Elektrochem. **4**, 539 und Zeitschr. anorg. Chem. 1898, Bd. **21**, 273).

V. Über die direkte Trennung und quantitative Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen.

Hierzu schließt man zunächst dieselben entweder nach Carius[1] oder durch Verbrennen mit Ätzkalk auf.

Die Cariussche Methode ist, besonders wenn nur wenig Substanz vorliegt, wegen der leichten Möglichkeit des Springens der Bomben und wegen der langen Erhitzungsdauer nicht so rasch und sicher ausführbar wie die Zersetzung im Kalkrohr. Schließt man nach Carius auf, so wird das gebildete Halogensilber abfiltriert und das noch nasse Filter nebst Niederschlag mit Ätznatron im Silbertiegel geschmolzen.

Die weitere Behandlung der Schmelze ist nun ganz ebenso wie bei der folgenden Kalkmethode.

Zu ihrer Ausführung werden ca. 50 cm lange Kaliglasröhren von 4 mm lichter Weite benutzt und folgendermaßen beschickt:

[1] Siehe Gattermann, Praxis der org. Chemie VI. Aufl. und Lehrbuch der org. Chemie von Victor Meyer und P. Jacobson, S. 25.

die Röhre wird zunächst mittels des Einfülltrichters 3—4 cm hoch mit Ätzkalk angefüllt, alsdann gibt man quantitativ die in einem hochwandigen Porzellanmörser innig mit Ätzkalk lose zusammengeriebene, gewogene Substanz hinzu, spült Mörser, Trichter und Rohr mehrmals mit feingeriebenem Ätzkalk nach und füllt am Ende ca. 47 cm der Röhre damit auf. Als Abschluß benutzt man einen 2 cm langen, lockeren und in entsprechendem Abstande aufgesetzten Asbestpfropfen, um einen durch das ganze Rohr reichenden, ja nicht zu engen Gang klopfen zu können.

Ist alles in dieser Weise vollständig vorbereitet, so kommt das Rohr in den Verbrennungsofen. Der Verlauf der Verbrennung hat sehr allmählich und vorsichtig zu erfolgen und nimmt etwa eine Stunde in Anspruch. Die vorderen 10—15 cm Kalk dürfen nicht durch abgeschiedene Kohlenteilchen irgendwie geschwärzt sein.

Nachdem die Röhre wieder abgekühlt, gibt man das Reaktionsgemisch in einen zu $^1/_3$ mit Wasser angefüllten, mit Einschliffstöpsel verschließbaren Literkolben; hierauf spült man die Röhre zunächst nur mit Wasser und am Schluß erst mit verdünnter Salpetersäure quantitativ nach.

Unter stetem Umschütteln und jedesmaliger guter Kühlung gibt man endlich portionsweise so lange starke Salpetersäure hinzu, bis noch ein kleiner Überschuß von ungelöstem Ätzkalk restiert und filtriert endlich von diesem wie von der abgeschiedenen Kohle ab. Ätzkalk und Kohlerückstand werden mit heißem Wasser gut ausgewaschen. Man achte besonders darauf, daß die Flüssigkeit beim Stehenlassen (vor dem Abfiltrieren) absolut farblos erscheint und die Kolbenluft nicht mehr nach Jod riecht. Bei einem allmählich erfolgenden Zusatz der Säure, stetigem Verschlossenhalten des Kolbens und hinreichend langem Umschütteln ist jedweder Jodspurenverlust leicht und völlig zu vermeiden. Das Filterpapier selbst darf bei dem Abfiltrieren keinen bläulichen Ton annehmen, weil dieses auf vorhandene Spuren von freiem Jod hindeutet. Hat man etwas zu viel Salpetersäure hinzugefügt, so läßt sich besagter Fehler wieder ausgleichen durch erneute Zugaben von überschüssigem Ätzkalk bis zur Farb- und Geruchlosigkeit (unter fleißigem Umschütteln). In dem erhaltenen Filtrat werden jetzt die Halogene mit einer Mischung von gleichen Mengen konz. Salpetersäure und 10 proz. Silbernitratlösung ausgefällt, etwa eine Stunde auf dem Wasserbade unter öfterem

Umrühren und bis zum völligen Zusammenballen des Halogensilbers erwärmt und abfiltriert.

Das auf einem kleinen Filterchen gesammelte und ausgewaschene Halogensilber gibt man nun samt Papier noch naß in einen Silbertiegel (S. 311) und schmilzt es darin mit 5—6 g chemisch reinem Natron bis zum ruhigen, klaren Fluß zusammen, wobei die organische Substanz völlig mit verbrannt wird. Ist der Tiegel wieder erkaltet, so nimmt man die Schmelze mit Wasser, am besten unter Erwärmen im Wasserbade, auf und führt nun die quantitative Trennung wie auf S. 393 aus, also Ansäuerung der von dem abgeschiedenen Silber filtrierten alkalischen Lösung mit Schwefelsäure u. s. f. Ehe versucht wurde, die Papiermasse direkt in der Natronschmelze selbst zu verbrennen, was wider Erwarten glatt gelang, extrahierte man die vom Chlorbromsilbergemisch möglichst befreiten Filter mit warmem Ammoniak und trocknete diese Auflösung in dem Silbertiegel selbst ein. War gleichzeitig auch Jodsilber da, so mußte natürlich das mit Ammon behandelte Filter verascht und der Rückstand in Jodsilber zurückverwandelt und zwecks späterer Hinzurechnung für sich gewogen werden.

Der bei dem obigen Verfahren restierende Ätzkalk hat sich bei allen Analysen stets als völlig halogenfrei erwiesen, gleichgültig, ob derselbe ungelöst zurückblieb oder der bereits stark salpetersauren Flüssigkeit wieder im Überschuß hinzugefügt worden war.

Bestimmung des Fluors (s. auch S. 377).

1. Auf indirektem Wege, aber nur bei reinen Verbindungen desselben anwendbar. Beispiele: Natriumfluorid, Magnesiumfluorid etc. Ausführung: Man zersetzt das feine Material im gewogenen Platintiegel durch Eindampfen und schließliches Abrauchen mit konz. Schwefelsäure, worauf geglüht und gewogen wird.

Anmerkung. Für die Verdampfung von Flußsäure muß ein nur hierfür bestimmter Abzug vorhanden sein.

2. Durch Fällung mit Chlorcalcium, entweder direkt in der betreffenden wässerigen Lösung oder, wie bei Silikaten, nach vorausgegangenem Aufschmelzen mit Kaliumkarbonat (vgl. S. 378).

Die direkte Fällung kann nur in Platingefäßen, also hier am zweckmäßigsten in einer Platinschale vorgenommen werden.

Hierzu ist zunächst zu der Flußsäure oder der Fluoridlösung überschüssige Sodalösung zu geben, sodann mit Chlorcalcium vollständig auszufällen (Gemenge von $CaCO_3 + CaF_2$) und mit dem Niederschlag wie auf S. 414 zu verfahren.

3. Die Isolierung des Fluors in der Form von Siliciumfluorid vgl. S. 379.

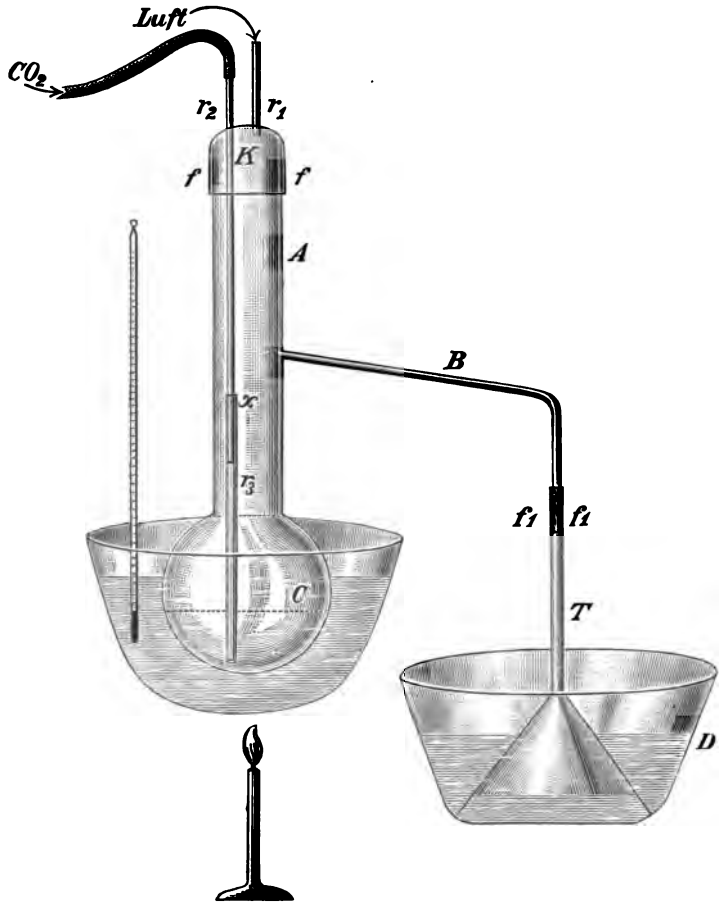
4. Die quantitative Bestimmung des Fluors durch Austreiben desselben als Fluorwasserstoffgas. Die mannigfaltigen Schwierigkeiten und Umstände, welche häufig mit der quantitativen Bestimmung des Fluors verknüpft sind, veranlaßten mich, die Abscheidung dieses Halogens aus Gemischen auf einem anderen Wege als dem bisher üblichen (Schmelzen mit Natriumkarbonat oder Wägung als Siliciumfluorid) zu versuchen, und wählte ich hierzu den der Isolierung durch konz. Schwefelsäure. Zunächst mußte dafür eine geeignete Form der Ausführung gefunden und überhaupt die Richtigkeit und Brauchbarkeit einer direkten Austreibungsmethode bewiesen werden. Die vielen mühsamen und zeitraubenden Experimente, welche zur Erreichung des angestrebten Zieles erforderlich waren, möchte ich an dieser Stelle wenigstens angedeutet haben, denn nur ein zähes und konsequentes Weiterverfolgen zahlreicher gemachter Beobachtungen führte schließlich zu dem im nachstehenden näher beschriebenen Verfahren und damit zu konstanten Resultaten.

Zunächst lasse ich zum besseren Verständnis der neuen Methode eine Skizze des von mir benutzten, in jeder Hinsicht einfachen Apparates (Figur 58) folgen.

Derselbe besteht nur aus Platin und wurde nach meinen Angaben von der Firma Heraeus in Hanau in bekannter Gediegenheit geliefert. Er stellt ein Destillierkölbchen *A* dar von 17 cm Höhe, dessen Kugel 75 ccm Flüssigkeit faßt. Der Hals besitzt eine Länge von 11 und einen Durchmesser von 1·9 cm. Die $^1/_2$ cm weite Ansatzröhre *B*, etwas über der Mitte der Hauptröhre beginnend, mißt 22 cm und ist am Ausgang 8 cm senkrecht nach unten gebogen. Ihr etwas verjüngtes Ende paßt luftdicht in die Tropfröhre des ungefähr 70 ccm fassenden Platintrichters *T*.[1] Der Kolbenhals wird verschlossen mit der möglichst dicht anliegenden Platinkapsel *K*, welche ihrerseits zwei Ein-

[1] Will man eine absolut tadellose Absorption der entweichenden Flußsäure erreichen, so braucht man denselben nur durch ein aufgelötetes Platinsieb zu verschließen.

leitungsröhren trägt, wovon die eine r_1 (4·8 cm lang) dicht unter der Oberfläche endet, während die andere $r_2 + r_3$ (20·6 cm lang) bis fast auf den Boden der Kugel reicht. Um nach Belieben einen Gasstrom durch die Flüssigkeit selbst, bezw. nur durch den



Figur 58.

Luftraum des Kolbens leiten zu können, ist der Rohrteil r_3 abnehmbar, schließt aber bei X luftdicht auf. Bevor der Versuch in Gang gesetzt wird, schiebt man das Ende des Entwickelungsrohres B in den umgestülpten Trichter fest hinein und stellt letzteren auf den Boden der als Vorlage dienenden 400 ccm

raumhaltigen Platinschale D, in welcher sich 75—100 ccm Natronlauge befinden, die man sich jedesmal durch Abwägung von 4 g chemisch reinem Natronhydrat (aus Natrium) etc. frisch bereitet. Jetzt gibt man ungefähr 0·5 g über Schwefelsäure getrocknetes Natriumfluorid in das Kölbchen, klammert dasselbe in ein Stativ und schüttet mittelst eines langen Trichters 20 ccm konz. Schwefelsäure hinzu. Um sicher zu sein, daß alles Salz auf den Boden der Kugel gelangt und nicht etwa Spuren davon im Kolbenrohr haften blieben, bedient man sich eines Wägegläschens von der Form Figur 59, dessen Röhre 15 cm lang ist und also bis in die Mitte der Platinkugel reicht. Beim Füllen stülpt

Figur 59.

man den vorher ausgetrockneten Platinkolben über das geöffnete Wägeröhrchen bis zu dessen Kugel hinab und dreht jetzt das Ganze um etc. Die Öffnung des Apparates wird nun mit K fest verschlossen und die Fuge ff sowohl wie diejenige $f_1 f_1$ mit einer konz. Guttaperchalösung in Benzol sorgfältig überpinselt. Die lange Röhre r_2 verbindet man mit einem Kippschen Kohlensäureapparat, die kurze r_1 mit einem Luft enthaltenden Gasometer und läßt die Kohlensäure relativ langsam, die Luft dagegen schneller durch den Apparat streichen. Man bediene sich zur Herstellung der Verbindungen nur tadelloser, etwas dickwandiger Schläuche und befestige sie an den Platinröhren endgültig mit Ligaturen aus weichem Kupferdraht. Außerdem versehe man sie dicht am Rohrende mit Klemmschrauben zur event. Unterbrechung der Gasströme. Die Kohlensäure wie die Luft passiert vor ihrem Eintritt in den Kolben einen einfachen Trockenapparat (Woulffsche Flasche mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr S. 189). Die Platinkugel taucht zu dreiviertel ihrer Höhe in konz. Phosphorsäure. In diesem Bade steigert man allmählich die Temperatur bis zu einem Maximum von 155—160°. Hierbei gehen, wie spezielle blinde Versuche zeigten, nur Spuren von Schwefelsäure über (durchschnittlich in fünf Stunden 0·1 Proz. auf $^1/_2$ g Substanz berechnet), welche die spätere Fällung des Fluors als Calciumfluorid nicht im geringsten benachteiligen. Die frei-

gemachte Flußsäure wird durch den Kohlensäureluftstrom aus dem Apparate fortgetrieben und in der Vorlage, wo ihr die Platintrichtereinrichtung eine große Absorptionsfläche bietet, von der Natronlauge lebhaft und vollständig aufgenommen. Durch die entweichenden Gasblasen findet in der Vorlage ab und zu ein leichtes Spritzen statt; es empfiehlt sich deshalb, die Platinschale mit einem durchbohrten Uhrglase zu bedecken, wodurch nicht bloß zufälligen Verlusten vorgebeugt, sondern auch an der Blankbleibung des Glases erkannt wird, daß keine Flußsäure aus der Flüssigkeit entwichen ist. Das Vorhandensein eines absolut dichten Verschlusses am Apparate prüft man zeitweise dadurch, daß man um die Stellen f, f_1 etc. einen mit Ammoniak benetzten Glasstab führt, wobei keine weißen Nebel auftreten dürfen. Nachdem der Versuch 4—6 Stunden[1] gedauert, entfernt man die Flamme und läßt den Gasstrom in etwas schnellerem Tempo durch den Apparat gehen, um die letzten etwa noch vorhandenen Flußsäurespuren zu entfernen. Nach völliger Erkaltung des Apparates kann derselbe nunmehr auseinandergenommen werden. Hierbei überzeugt man sich durch Riechproben von dem Gelingen der Operation. Die in der Platinkugel befindliche Schwefelsäure zeigte, in ein Becherglas umgegossen, durchaus keine Partikelchen von unzersetztem Salz, und die mit derselben veranstaltete Prüfung auf Flußsäuregehalt ergab ein negatives Resultat. Zu diesem Zwecke wurde dieselbe mit Wasser verdünnt, schwach ammoniakalisch gemacht, erkalten gelassen und mit einigen Tropfen Chlorcalcium versetzt, wobei nicht eine Spur von Trübung entstand. Tauchte man aber einen mit Flußsäure befeuchteten Platindraht in die Lösung, so zeigten sich sofort deutliche Streifen von Calciumfluoridniederschlag.

Sobald Trichter und Uhrschale mit warmem Wasser abgespült sind, schreitet man zur Fällung des übergetriebenen Fluors als Calciumfluorid. Um nicht erst das überschüssige Natron der Vorlage durch Umsetzen mit Ammonkarbonat[2] in Soda überführen zu müssen, hatte ich zum Verjagen der Flußsäure, wie oben angegeben wurde, einen kohlensäurehaltigen Luftstrom gewählt. Die so erhaltene Fluorlösung erhitzt man nun direkt zum Sieden, gibt

[1] Die Zeitdauer richtet sich nach der Menge der verwandten Substanz.

[2] Die Gegenwart von Ammonsalzen ist bei der Fällung des Fluors nach der Rosescheu Methode tunlichst zu umgehen, da sich das Fluorcalcium darin etwas auflöst.

alsdann unter Umrühren (Platinspatel) eine heiße 25 proz. Chlorcalciumlösung im Überschuß hinzu und stellt die Fällung nach abermaligem Aufkochen zum Absetzen und Erkalten 1—2 Stunden beiseite. Den Niederschlag sammelt man danach auf einem geräumigen Filter und wäscht ihn mit heißem Wasser hinreichend lange aus. Das Filter bringt man samt Niederschlag noch feucht in die zuvór auf einer einfachen Handwage tarierte frühere Fällungsschale, verascht auf freier Flamme und glüht den Rückstand 15—20 Minuten lang. Derselbe wird zunächst in der Schale gewogen. Er beträgt durchschnittlich ca. 5 g. Man durchfeuchtet nun die ganze entsprechend zerkleinerte Masse mit heißem Wasser und nimmt endlich die vorsichtige Lösung des beigemengten kohlensauren Kalks in der berechneten Menge Eisessig (6 g oder 6·4 ccm), welche man zuvor mit 100 ccm Wasser verdünnt hat, vor, worauf die Flüssigkeit zum Vertreiben der Kohlensäure einige Zeit über der Flamme (Asbestteller) erwärmt wird. Ist solches erreicht, so gibt man noch einen geringen Überschuß von verdünnter Essigsäure 1 : 4 hinzu (ca. 5 ccm), bis die Flüssigkeit schwach danach riecht und sauer reagiert. Ich lege großen Wert darauf, die Essigsäure zum Lösen des kohlensauren Kalks nicht zu konzentriert zu nehmen, da derselbe alsdann schwieriger angegriffen wird, so daß später unter Umständen Calciumkarbonat bei dem zu wägenden Calciumfluorid verbleiben kann; außerdem ist die Gefahr vorhanden, daß größere Mengen von Eisessig bei der Operation des Verdampfens etwas zersetzend auf das Fluorcalcium selbst einwirken. Die, wie oben beschrieben, mit Essigsäure schwach angesäuerte Flüssigkeit muß zur Trockne gedampft und so lange auf dem Wasserbade erhitzt werden, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden ist. Eine vollständige Entfernung der freien Essigsäure ist unbedingtes Erfordernis, da sich das Fluorcalcium darin nicht unerheblich löst, was zu größeren Verlusten Veranlassung geben würde. Jetzt erst darf der Trockenrückstand mit heißem Wasser behandelt und das unlösliche Calciumfluorid abfiltriert werden. Das restierende Fluorcalcium besitzt eine hohe spezifische Schwere und erscheint stets dunkel bis grauschwarz gefärbt. Es erweist sich als klar filtrierbar und gut auswaschbar im Gegensatz zu der direkt in essigsaurer, kochender Lösung mit Chlorcalcium bewerkstelligten Fällung. Sollten beim Abfiltrieren gelegentlich die ersten Anteile trübe durchlaufen, so gießt man sie nochmals durch das Filter zurück, was fast immer

auszureichen pflegt. Ist der Niederschlag mit heißem Wasser genügend ausgewaschen, so kann er noch feucht im Platintiegel verascht und schwach geglüht werden. Man hüte sich aber vor jeder unnötigen Übertreibung, sowohl des Auswaschens als auch des Glühens, in Anbetracht einer wenn auch äußerst geringen Löslichkeit des Niederschlags, sowie der Verflüchtigung von Fluor. Im letzteren Falle durchfeuchte man den Tiegelinhalt mit reiner Flußsäure, verdampfe und glühe noch einmal.

Auf obiger von mir festgestellten Grundlage der quantitativ durchführbaren Isolierung des Fluors als Fluorwasserstoff gestaltet sich jetzt die bisher so komplizierte Bestimmung dieses Halogens in verschiedenen Gemischen bedeutend einfacher. Zunächst können nach dem neuen Verfahren Fluorbestimmungen in dem Kryolith und dem Flußspat direkt ausgeführt werden. Durch Schmelzen mit Hydronatriumsulfat im Luftbade bei verhältnismäßig niederen Temperaturen, sowie bei höheren Hitzegraden mit saurem phosphorsaurem Natron wird sich auch das Fluor in Silikaten besser und schneller als früher ermitteln lassen.

1. Kryolith von Grönland.

Hierzu bringt man in den Destillationskolben (Figur 58) 0·5 g feines Mineralpulver mittels des 15 cm langen Wägegläschens, und zwar so, daß man den Kolben umgestürzt über das Wägegläschen bringt, beide dann umdreht und so die Substanz auf den Boden des Platinapparates zu liegen kommt. Nachdem letzterer eingeklammert ist, setze man den Platintrichter in die mit 150—200 ccm reiner Natronlauge (ca. 4 g NaOH enthaltend) gefüllte große Platinschale, führe den Hals des Trichters durch ein durchbohrtes Uhrglas und verbinde ihn mit dem Einsatzrohre des Kolbens. Das Uhrglas hat den Zweck, etwaige Spritzverluste zu vermeiden.

Sobald dies alles vorbereitet ist, schüttet man mit Hilfe eines langen Trichters 20 ccm konz. reine Schwefelsäure zu dem Mineralpulver und verschließt den Apparat vollständig, indem man die Einschliffstellen zur Sicherheit mit Kollodium verdichtet. Die längere Röhre wird jetzt mit einem Kippschen Kohlensäureentwickler, die kurze mit einem Luft enthaltenden Gasometer verbunden. Es ist darauf zu achten, daß zur Herstellung der Verbindungen nur tadellose, dickwandige Schläuche verwendet werden und dieselben an den Platinröhren mit Ligaturen aus

weichem Kupferdraht zu befestigen sind. Die Kohlensäure wie die Luft passieren vor ihrem Eintritt in den Kolben einen einfachen Trockenapparat. Die Platinkugel selbst taucht zu $^2/_3$ ihrer Höhe in konz. Phosphorsäure. In diesem Bade wird allmählich die Temperatur auf 150—160° gesteigert, wobei absolut keine Schwefelsäure übergeht. Nach 4—5 stündigem Erhitzen, wobei man in den letzten zwei Stunden den Luft- und Kohlensäurestrom etwas schneller gehen läßt, ist die Austreibung vollständig beendet. Nachdem Trichter wie Uhrglas mit heißem Wasser abgespült sind, wird zur Fällung des Fluornatriums übergegangen, die Lösung also in der Platinschale zum Sieden erhitzt und dazu unter Umrühren eine heiße 25 proz. reine Chlorcalciumlösung gegeben. Wegen der dabei entstehenden reichen Kohlensäureentwickelung ist es ratsam, die Platinschale nach Zugabe eines Teils des Fällungsmittels gleich mit einem Uhrglas zu bedecken, damit das durch die entweichende Kohlensäure veranlaßte Spritzen keine Fehler verursacht.

Der nochmals aufgekochte Niederschlag wird auf einem genügend großen Filter gesammelt, so lange ausgewaschen, bis ein Tropfen des Waschwassers ohne Rückstand verdampft, das Filter samt Niederschlag noch feucht in die zuvor auf einer einfachen Handwage tarierte zur Fällung benutzte Schale gebracht, auf freier Flamme verascht und einige Minuten geglüht.

Man durchfeuchtet schließlich mit Wasser und gibt die berechnete, mit 100 ccm Wasser verdünnte Menge Eisessig dazu. Es sind nach dem Ansatz

$$CaCO_3 : 2\,CH_3COOH = 5 : X$$

6 g Eisessig wenigstens zur Sättigung nötig. Nachdem alle Kohlensäure durch Erhitzen ausgetrieben ist, setzt man noch ein wenig Essigsäure (1 : 5) zu und dampft zur Trockene. Sobald der Rückstand in der Platinschale den sauren Geruch völlig verloren hat, kann man mit heißem Wasser aufnehmen, das grauschwarze Fluorcalcium abfiltrieren und im Platintiegel bis zur Gewichtskonstanz glühen. Wegen der umständlichen und Schwierigkeiten bietenden Verarbeitung der schwefelsauren Lösung in dem Destillationskolben schließt man zur Bestimmung der übrigen Bestandteile des Kryoliths diesen in einer besonderen Portion mit Bortrioxyd auf, verjagt letzteres mit Salzsäuremethylester u. s. f.

Die Ermittelung des Fluorgehalts im Kryolith kann auch

titrimetrisch ausgeführt werden, wenn man als Absorptionsflüssigkeit 200 ccm $^1/_5$ Normalnatronlauge in der Platinschale vorlegt und den Kohlensäurestrom zur Überführung der Flußsäure durch Luft ersetzt. Nach fünfstündigem Erhitzen wird die Platinschale samt Trichter und Uhrglas weggenommen, worauf man die beiden letzteren und die Randpartieen der Platinschale mit warmem Wasser sorgfältig abspritzt. Nach Zusatz von etwas Phenolphtalein ist nunmehr die Titrierung der Lösung mit $^1/_5$ Normalsalzsäure unter Zurücktitrierung auf rot mit $^1/_{10}$ Natron zu erledigen (1 ccm $^1/_5$ n NaOH = 0·038 g F).

Beispiel.

200 ccm $^1/_5$ n NaOH-Vorlage:

0·4873 angewandte Substanz.

Zur Rücktitration wurden 139·7 ccm $^1/_5$ n HCl gebraucht, also waren 60·3 ccm nötig, um den Fluorwasserstoff zu absorbieren:

60,3·0,0038 = 0·2391 g F = 49·06 Proz.

Anmerkung. Eine ganz neue Art der Fluorbestimmung hat Wilhelm Graf zu Leiningen-Westerburg ausgearbeitet. Sie beruht auf der Entwickelung des FH-Gases aus kieselsäurefreiem Material und Überführung desselben in ein besonderes präpariertes Glasrohr, dessen Ätzverlust man nach vollendeter Austreibung feststellt. Es ist dies ein interessantes, wenn auch keineswegs einfaches indirektes Verfahren, welches gewiß in vielen praktischen Fällen gut brauchbar sein dürfte. Die wissenschaftliche Arbeit wird aber stets die direkte Methode als nur allein positiv beweiskräftig jeder indirekten Methode vorziehen (Chemikerzeitung 1902 Bd. 26 Sem. II, 967).

2. Flußspat von Freiberg i. S.

Die Austreibung des Fluors aus dem Flußspat gelingt nur unter besonders günstigen Versuchsbedingungen, da das bei der Zersetzung derselben gebildete Calciumsulfat den Endpunkt der Reaktion zu sehr verlangsamt. Aus diesem Grunde ersetzten wir die Schwefelsäure durch 25 ccm konz. reine Phosphorsäure. Das Pulver des Flußspats muß so fein als irgend möglich sein.

Nach zweistündigem Erhitzen damit wird die Temperatur langsam bis auf 200 g steigen gelassen und nach weiteren zwei Stunden der Versuch unterbrochen. Der im Kolben befindliche Teil des Minerals muß vollkommen gelöst sein. Das isolierte Fluor bestimmt man entweder gewichtsanalytisch als CaF_2 (s. bei Kryolith von Grönland) oder titrimetrisch. Temperatur, Feinheit des Pulvers und gute Mischung sind diejenigen Faktoren, von denen die Länge der Einwirkungsdauer zumeist abhängt und daher besonders zu berücksichtigen.

Bestimmung des Stickstoffs in stickstoffhaltigen Verbindungen und Gemischen.

Die Kjeldahlsche Methode.[1]

Grundlage. Stickstoffhaltige organische Substanzen werden beim Kochen mit konz. Schwefelsäure nahezu vollkommen oxydiert unter Überführung des Stickstoffs in Ammoniak bezw. Ammonsulfat. Die schließliche Vollendung der Oxydation erfolgt durch zeitweise Zugaben kleiner Mengen von Kaliumpermanganat. Neuerdings oxydiert man überhaupt nicht mehr mit Übermangansäure, sondern erhitzt nur mit Schwefelsäure bei Gegenwart von etwas Quecksilberoxyd.

Die Reagentienlösungen.

1. Schwefelkalium. — 250 g Schwefelkalium auf 1 Liter.
2. Phosphorschwefelsäure. — In $^1/_4$ Liter (250 ccm) konz. Schwefelsäure werden allmählich unter Umrühren 31·25 g Phosphorsäureanhydrid eingetragen (auf 2 Liter = 250 g P_2O_5).
3. Phenolschwefelsäure. — 10 g Phenol werden in $^1/_4$ Liter konz. Schwefelsäure gelöst. (Auf ein Liter = 40 g Phenol) = 4 proz. Lösung; auch 6 proz. Lösungen sind im Gebrauch.
4. Sulfosalizylsäure. — Auf 15 ccm konz. Schwefelsäure nimmt man ca. 1·5 g Salizylsäure.
5. Ag-Lösung. — 6 g Silbersulfat im Liter.
6. $PtCl_4$-Lösung, 4 proz. Pt enthaltend.
7. Natronlauge von 1·3 D.
8. Kalilauge.

Außerdem werden gebraucht: $KMnO_4$; Hg; HgO (auf nassem Wege bereitet); Zinkstaub; Natriumthiosulfat; CuO und Paraffin.

I. Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen.

Ausführung der Methode. — 1. Vorschrift. — In einen aus schwer schmelzbarem Kaliglas bestehenden ca 100 ccm fassenden Kochkolben werden 1—2 g der stickstoffhaltigen Substanz, 0·7—0·75 g Quecksilberoxyd (bezw. einige Tröpfchen metallisches Hg, mittelst Pipette entnommen) und 20 ccm konz. Schwefelsäure gebracht. Dieses Gemisch erhitzt man (Asbestdrahtnetz)

[1] Literatur: Zeitschr. f. anal. Chem. 1883. **22**, 366 und Wilfahrt: Centralblatt 1885 pag. 113.

anfangs gelinde, später stärker zum Sieden und alsdann so lange, bis die Flüssigkeit ganz klar und farblos bezw. nur noch schwach gelblich gefärbt ist, worauf man erkalten läßt, mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt, in die Destillierflasche S. 329 spült, darin nochmals völlig abkühlt, ein Stück Lackmuspapier und Zinkspäne in die Lösung wirft und nunmehr den Kolben mit dem bereits fertiggestellten Kühler nebst Vorlagen verbindet. Nach dem Übersättigen der Schwefelsäure durch Natronlauge (30—50 ccm) und dem Zusatz der nötigen Menge Schwefelkaliumlösung (eine dem Hg mehr als entsprechende Quantität; für zwei Tröpfchen Hg = 25 ccm) etc. wird alles Ammoniak überdestilliert, wozu man durchschnittlich $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden gebraucht.

Für die gewichtsanalytische Bestimmung des Ammoniaks sind die Vorlagen mit verdünnter Salzsäure 1:3 (vgl. S. 330 und 323) und für die maßanalytische mit 25 ccm $^1/_2$ Normalschwefelsäure gefüllt, welche man mit $^1/_4$ Normalalkali (am besten Ammoniak) titriert.

2. Vorschrift. — Man nimmt 1. = 1—2 g stickstoffhaltige Substanz; 2. = 20 ccm Phosphorsäureanhydrid-Schwefelsäure; 3. fünf Tropfen Platinchloridlösung und 4. = 150—300 mg (0·300 g) gepulvertes Kupferoxyd. Es wird zuerst gelinde, später zum lebhaften Sieden erhitzt, bis die Flüssigkeit völlig klar und grün erscheint. — Hier kann die Abdestillation des Ammoniaks ohne Zusatz von Kaliumsulfid geschehen.

II. Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten.

1. Vorschrift. — Beispiel: Ein salpeterhaltiger Sandboden. — 1) Man nimmt = 5 g Substanz; 2) 10—15 Minuten mit 25 ccm Phenolschwefelsäure mengen; 3) 2—3 g zuvor gewaschenen und wieder an der Luft getrockneten Zinkstaub hinzugeben; 4) zehn Minuten lang mit kleiner Flamme erhitzen; 5) erkalten lassen; 6) etwas CuO und $PtCl_4$ beifügen, sowie 5 ccm Phosphorschwefelsäure; 7) kochen, bis die Flüssigkeit klar und hellgrün aussieht; 8) Destillation des Ammoniaks wie bei I, 2.

2. Vorschrift. — 1) 0·3—0·5 g Salpeter; 2) 25 ccm Phenolschwefelsäure; 3) 2—3 g reinen Zinkstaub; 4) zwei Tröpfchen metallisches Hg; 5) Erhitzung bis zur völligen Klärung; 6) Destillation des Ammoniaks in alkalischer Flüssigkeit unter gleichzeitigem Zusatz von 25 ccm Kaliumsulfidlösung.

Über einen Ersatz des Zinkstaubes durch Natriumthiosulfat, sowie des Phenols durch Sulfosalizylsäure vgl. Ber. **23**, Referate S. 667.

Anm. 1. Die bei der Reaktion gebildeten Merkurammoniumverbindungen zersetzen sich nicht vollkommen durch überschüssiges Natron oder Kali unter Ammoniakabspaltung, daher zuvor alles Hg in der Form von Sulfid unschädlich gemacht werden muß.

Anm. 2. Um Verluste durch Spritzen zu vermeiden, erscheint es besonders im Beginn notwendig, dem Oxydationskölbchen eine schräge Richtung zu geben. Anfängliches Schäumen der Masse läßt sich durch Zusatz kleiner Mengen Paraffin verhindern.

Anm. 3. Viele Analytiker benutzen bei der Ammoniakdestillation ein besonderes Aufsatzrohr, dessen Inneres einen kleinen eingeschmolzenen Heber trägt zum Zufließenlassen der durch ein angeblasenes, aufwärts gerichtetes Glasrohr einfüllbaren Kalilauge (mit Wassernachspülen) und zum späteren freiwilligen Zurückfluß des sich darin ansammelnden Kondensationswassers. Benutzt man eine große, hochhalsige Kochflasche, hält diese in einen geräumigen Topf mit Eiswasser und gießt das erforderliche Volumen Kalilauge durch einen aufgesetzten Trichter allmählich unter fortwährendem Umschwenken hinzu, so kann man die sonst starke Erhitzung der Flüssigkeit und damit Ammoniakverluste recht wohl verhüten und nunmehr auch das gegenwärtig sehr gebräuchliche, einfache Kugeldestillierrohr Figur 51 auf S. 329 benutzen. Absoluten Schutz vor etwaigen Ammonverlusten gewähren aber nur Sicherheitsmaßregeln wie in Figur 50 S. 329 bezw. mit speziellen Aufsatzröhren wie die eben beschriebene.

Anm. 4. Die Verbrennung stickstoffhaltiger organischer Verbindungen durch Kupferoxyd und Messung des dabei in Freiheit gesetzten Stickstoffgases (Dumassche volumetrische Methode) vgl. in Gattermanns Praxis der org. Chem. VI. Aufl. S. 78.[1]

Anm. 5. Die früher in agrikulturchem. Laboratorien etc. ganz allgemein übliche Natronkalkmethode von Varrentrapp und Will (Verbrennung von Stickstoffverbindungen zu Ammoniak) ist von dem rationelleren Kjeldahlschen Verfahren so gut wie verdrängt zu betrachten, weshalb hier nur in wissenschaftlichem Interesse darauf verwiesen sein möge (vgl. das nähere in der quant. Anal. von Fresenius VI, Bd. II, 65).

Nachschrift.

Die Kjeldahlsche Methode hat ganz neuerdings durch Fr. Kutscher und H. Steudel einen Angriff auf ihre allgemeine Verwendbarkeit erfahren (s. Hoppe-Seylers Zeitschr. f. physiol.

[1] Vgl. P. Jannasch und V. Meyer, Über die Bestimmung des C-, H- und N-Gehaltes organ. Substanzen durch ein und dieselbe Verbrennung. Ber. **19**, 949; Göttinger „Gelehrte Anzeigen" 1886 Nr. 278; Ann. **233**, 375 und ausführlich beschrieben in „Gesammelte chem. Forschungen" von P. Jannasch, I. Bd., Göttingen 1888, S. 135.

Chem. 1903 Bd. **39**, 12). Derselbe ist aber sofort von C. Beger, G. Fingerling und A. Morgen als unbegründet zurückgewiesen worden (daselbst S. 329). Sie finden in erster Linie die zu geringe Kochdauer mit der konz. Schwefelsäure als Grund der von obigen Physiologen erhaltenen ungenügenden Resultate. In gleichem Sinne äußert sich auch Bernhard Schöndorff in dem Archiv f. die gesamte Physiologie Bd. **98**, 130 zu Gunsten der Kjeldahlschen Methode. Zum Schluß gebe ich noch die Vorschrift an, welche nach Beger, Fingerling und Morgen gegenwärtig zur Ausführung der Kjeldahlschen Methode an den landwirtschaftlichen Versuchsstationen als vollkommen bewährt allgemein üblich ist.

1. Gewöhnliches Verfahren.

„Zur Aufschließung wird eine stickstofffreie konz. Schwefelsäure benutzt, in welcher pro Liter 200 g Phosphorsäureanhydrid aufgelöst sind; dem Aufschließungsgemisch wird bei jeder Bestimmung ein Tropfen (ca. 1 g) Quecksilber zugesetzt; die Aufschließungsdauer beträgt durchweg drei Stunden.

2. Modifikation nach Gunning.

1—2 g Substanz werden mit 20 ccm stickstofffreier konz. Schwefelsäure unter Zusatz von etwas (ca. 1 g) Quecksilber bis zur Auflösung erhitzt, was in ungefähr 15 Minuten erreicht ist; darauf werden 15—18 g stickstofffreien Kaliumsulfates zugegeben und die Mischung wird weiter gekocht; nach eingetretener Farblosigkeit wird das Erhitzen noch 15 Minuten fortgesetzt. Die aufgeschlossene Masse wird nach etwa zehn Minuten langem Stehen mit Wasser verdünnt. Bei Substanzen, welche erfahrungsgemäß nicht schäumen, kann das Kaliumsulfat gleich zu Anfang zugegeben werden.

Nach dieser Vorschrift beträgt also die Kochdauer nach dem gewöhnlichen Verfahren durchweg drei Stunden, bei der Modifikation nach Gunning ist sie, je nach der Natur der Substanz, kürzer, dauert aber, alles in allem, auch etwa eine Stunde."

Ich bemerke noch hierzu, daß bei einzelnen Eiweißstoffen, wie Milchkaseïn etc., unter gewissen Umständen noch länger als drei Stunden erhitzt werden muß.

Bestimmung der Salpetersäure.

I. Freie Salpetersäure.

1. Aräometrisch durch die sogen. Senkwage (Aräometer, Spindel).

2. Gewichtsanalytisch a) mit frisch bereitetem reinen Barytwasser, womit man die verdünnte Säure ein wenig übersättigt, welche Flüssigkeit alsdann unter Zusatz von kohlensäurehaltigem Wasser fast eingetrocknet, wieder verdünnt, filtriert (neutrale Reaktion!) und im gewogenen Tiegel eingetrocknet wird, um aus der Menge des gewogenen Bariumnitrats die äquivalente Quantität an Salpetersäureanhydrid zu erfahren. Man kann auch den gebundenen Baryt mit Schwefelsäure fällen und daraus das Bariumnitratgewicht berechnen.

b) Man übersättigt mit Ammon, dampft unter Ammoniakalischhalten in einem gewogenen Porzellantiegel ein, trocknet bei 100° (zum Schluß einige Minuten auf 115°) bis zur Gewichtskonstanz und wägt.

II. Nitrate.

1. Einfaches mäßiges Glühen im gewogenen Tiegel bis zum konstanten Gewicht, z. B. Bleinitrat.

2. Zusammenschmelzen mit Boraxglas (1 T. Nitrat auf 3 T. Boraxschmelze) oder Kaliumpyrochromat (1 Nitrat: 2 Chromat).

Die Ausführung dieser Methode ist gleich der auf S. 21.

3. Austreibung der Salpetersäure durch Glühen der Nitrate mit feinem Quarzpulver, welches Verfahren besonders zur indirekten Bestimmung der Salpetersäure im Salpeter Verwendung findet.

Ausführung. Man gibt 2·5—3 g feines Quarzpulver in einen Platintiegel, mischt innig 0·4—0·5 g zerriebenen Salpeter hinzu und erhitzt wenigstens $^1/_2$ Stunde bei schwacher Rotglut u. s. f.

Die volumetrische Bestimmung der Salpetersäure nach Schulze-Tiemann.

Dieselbe gründet sich auf die Tatsache, daß die Salpetersäure und deren Salze in saurer Lösung durch Ferroverbindungen zu Stickoxyd reduziert werden:

I. $2KNO_3 + 6FeCl_2 + 8HCl = 2NO + 2KCl + 6FeCl_3 + 4H_2O$;

II. $2HNO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 = 2NO + 3Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O$.

Erforderlich hierzu sind die folgenden Apparatenteile und Reagentien:

1. Ein starkglasiges, 150 ccm fassendes Kölbchen, verschließbar durch einen doppeltdurchbohrten Kautschukstöpsel;

2. zwei zum Einsetzen in letzteren bestimmte, unter einem Winkel von ca. 45° gebogene Glasröhren, die eine als Gasentbindungsrohr und die andere als Einsaugerohr fungierend; beide sind durch 5 cm lange Schläuche mit Verlängerungsröhren versehen und erstere durch Klemmschrauben verschließbar; das Einfüllrohr ist unterhalb des Korkes zu einer nicht zu feinen Spitze ausgezogen, während das Gasrohr daselbst nicht hervorragt;

3. ein in 100 ccm (à $^1/_{10}$) eingeteiltes Eudiometerrohr, welches über die an ihrem Ende etwas nach oben umgebogene Entwickelungsröhre zu stehen kommt;

4. eine Gaswanne bezw. geräumige starkwandige Kristallisierschale;

5. ein schmales und hohes Bechergläschen mit 2—3 Marken für je 25 ccm Ferrolösung bezw. starker Salzsäure;

6. 10proz. Natronlauge oder eine gesättigte Kochsalzlösung und

7. eine gesättigte saure Lösung von Eisenchlorür (aus Eisenpulver oder -draht im Überschuß und Salzsäure hergestellt).

Ausführung der Analyse. Nachdem alles vorbereitet ist: Eudiometer und Wanne mit der Natronlauge gefüllt, der Kolben eingeklammert auf dem Asbestdrahtnetz aufgestellt etc., schüttet man 0·1—0·2 g Salpeter in letzteren, löst durch Zusatz von 40 bis 50 ccm Wasser, verschließt, kocht und läßt zunächst zur Verdrängung der Luft die Dämpfe durch beide Röhren gehen. Nach einiger Zeit führt man das untere Ende der Entwickelungsröhre in die Natronlauge ein, so daß jetzt die Wasserdämpfe auch hier entweichen, worauf von zwei zu drei Minuten der Kautschukschlauch versuchsweise mit den Fingern zusammengedrückt wird. War das Kochen schon lange genug fortgesetzt, so steigt jetzt die Flüssigkeit im Untenrohr augenblicklich empor und man hat dasselbe nun vermittelst der Klemmschraube völlig abzuschließen, so daß die Dämpfe nur durch das Einfüllrohr ausströmen können, welches man erst dann fest zuschließt, wenn in dem Kolben höchstens noch 10—12 ccm Wasser vorhanden sind, hinterher sofort die Lampe löschend. Jetzt füllt man das untere Zuflußrohr mit Wasser, setzt das mit der Natronlauge beschickte Eudiometer in der ebenfalls damit versehenen Wanne über das Glasrohr, gibt

75 ccm Eisenchlorürlösung in das Becherglas, taucht die herabhängende Glasröhre hinein, öffnet behutsam die Klemmschraube, läßt 20—25 ccm in den Kolben fließen und verschließt wieder. Hierauf erwärmt man einige Zeit gelinde, bis sich die Schläuche aufzublähen beginnen, öffnet[1] alsdann vorsichtig das Entwickelungsrohr und treibt das freiwerdende Stickoxyd in das Eudiometer über. Später wird zum Sieden erhitzt, und zwar so lange, bis das Gasvolumen im Eudiometer nicht mehr zunimmt. Tritt am Ende der Destillation lebhaftes, knatterndes Geräusch ein (von schließlich übergehender Salzsäure), so legt man das Gasrohr aus der Flüssigkeit heraus und unterbricht den Versuch. Die Ablesung des erhaltenen Gasvolumens vgl. in GATTERMANNS Praxis d. o. Ch. VI. Aufl.

Reduktion des notierten Volumens auf 760 mm Barometerstand u. 0° C.:

$$V_1 = \frac{V(B-f)}{760(1+\alpha t)} \text{ oder } = \frac{V(B-f)\ 273}{760(273+t)},$$

wo V_1 das reduzierte, V das beobachtete Gasvolumen, B den herrschenden Barometerstand, f die Tension des Wasserdampfes bei t (der herrschenden Temperatur) und α den Ausdehnungskoeffizienten für Gase = 0·00367 bezeichnet. Multipliziert man den gefundenen Wert mit 2·413, so erhält man hieraus die vorhandene Menge N_2O_5 (Salpetersäureanhydrid) in Milligrammen, welcher Faktor sich aus der folgenden Betrachtung ergibt: 1 ccm NO wiegt bei 0° und 760 mm Hg-höhe = 1·3415 mg = 0·0013415 g. Da aber 2 Mol. NO = 59·94 Teile einem Mol. N_2O_5 = 107·82 Teilen entsprechen, so hat man den Ansatz 59·94:107·82 = 0·0013415 g = 0·002413 g.

Anm. 1. Durch die Wirkung des heißen Wasserdampfes gleiten sehr leicht die Schläuche von den Röhren, was man ganz sicher dadurch verhütet, daß man die letzteren an den betreffenden Enden mit einer Anschwellung (gekröpft) herstellt und außerdem die Schläuche mit Kupferdrahtligaturen befestigt. Desgleichen ist über das untere Ende der Entbindungsröhre ein Stückchen Kautschukschlauch gezogen, um es vor dem Zerbrechen zu schützen.

Anm. 2. Da bei Fehlern im Glase oder aus anderen Ursachen eine Zertrümmerung des Siedekolbens nicht ausgeschlossen erscheint, so verabsäume man niemals, während des Versuches die Schutzbrille zu tragen.

[1] Zunächst nur probierend, denn steigt die Flüssigkeit zurück, so ist der Gasdruck noch nicht stark genug, und man muß wieder geschwind schließen u. s. f.

Anm. 3. Ein nicht unbedeutender Fehler in der Methode entsteht meist dadurch, daß die letzten Anteile NO hartnäckig von der Flüssigkeit festgehalten werden und nicht entweichen wollen (Dunkelbleibung der Eisenlösung). In einem solchen Falle ist die Operation zu unterbrechen, wenn die Gasentwickelung nur noch spärlich vor sich geht, indem man den Quetschhahn abschließt, die Flamme ausdreht und den Kolben sich abkühlen läßt. Durch Verminderung des Druckes wird jetzt das noch zurückgehaltene Gas frei und geht nun bei erneutem Kochen der Lösung vollständig über.

Anm. 4. Spiegel hat den empfehlenswerten Vorschlag gemacht, die Stickoxydentwickelung in einem luftfreien Kohlensäurestrome vorzunehmen und hierfür den Destillierkolben mit einer besonderen Zuleitungs- und Einfüllvorrichtung versehen (Chemikerzeitung, 14. Jahrg. Repert. I. Sem., 170).

Denner umgeht den nicht absolut sicheren Kautschukverschluß durch direktes Einschmelzen der Glasröhren (Zeitschr. f. anal. Chem. **30**, 374).

Anm. 5. Ein weiteres Verfahren von Schlösing und Reichardt basiert auf der Zurückverwandelung des durch die Eisenchlorürzersetzung entbundenen Stickoxyds mit Hilfe von feuchtem Sauerstoffgas in Salpetersäure und Titration letzterer (Zeitschr. f. anal. Chem. **9**, 24 und Journ. f. prakt. Chem. **62**, 142).

Anm. 6. Die Methode von Crum und Lunge ist wiederum eine rein gasanalytische und gründet sich auf die Bildung von Stickoxyd durch Schütteln einer Nitratlösung in konz. Schwefelsäure mit metallischem Quecksilber (Phil. Mag. **30**, 426 und Ber. **9**, 434). Die Bestimmung der Salpetersäure im Wasser siehe Tiemann-Gästners Handbuch der Untersuchung und Beurteilung der Wässer, V. Aufl. bei Vieweg in Braunschweig.

Anm. 7. Fr. Schulzes Methode: Reduktion von Nitraten in alkalischer Lösung durch naszierenden Wasserstoff zu Ammoniak vgl. in dem Chem. Centralbl. 1861, 657 und 833; **1862**, 379; Zeitschr. f. an. Chem. **2**, 14; **10**, 334 und 414; Ann. d. Chem. und Pharm. **125**, 293 und Fresenius in seiner quant. Analyse I, 526 u. 528.

Anm. 8. Die Bestimmung der Salpetersäure auf Kjeldahlscher Grundlage s. S. 419.

Indirekte Methoden zur quantitativen Bestimmung zweier Verbindungen nebeneinander.

Sie beruhen entweder darauf, daß man beide in der Form des gleichen Salzes zusammenwägt und alsdann die vorhandene Menge an Säure, Halogen etc. ermittelt, oder auf der Gewichtsveränderung, welche sie durch ihre Überführung in einen anderen chemischen Zustand erleiden.

Beispiel für die erste Art ist ein gewogenes Gemisch von NaCl und KCl, worin der Chlorgehalt bestimmt wird; für die zweite dasselbe Ausgangsmaterial oder die betreffenden Nitrate, nachträglich auch als Sulfate gewogen. Solcher Methoden kann

es eine unbeschränkte Menge geben. Sie sind bei wissenschaftlichen Untersuchungen weniger berechtigt als in der Technik, wo die Schnelligkeit in der Ausführung quantitativer Analysen eine so hervorragende Rolle spielt (besonders bei gleichzeitiger Mitbenutzung der Maßanalyse).

Andererseits ist aber die indirekte analytische Methode nur dann anwendbar, wenn beide zu bestimmende Körper in relativ reichlichen Quantitäten nebeneinander vorkommen, weil sonst die Differenzfaktoren zu klein ausfallen und damit zu Unsicherheiten in der Ausrechnung führen. Aus gleichen Gründen darf man auch nicht mit zu kleinen Substanzmengen arbeiten.

Eine andere Art der Bestimmung aus der Differenz vergleiche S. 376.

Berechnung der indirekten Analysen.

I. Beispiel:

Na = 23·04	K = 39·13
Cl = 35·46	Cl = 35·46
58·50	74·59

Das Gemisch von NaCl + KCl wog = 3·000 g;
gefunden wurde darin Cl = 1·6876 g.

Man berechnet zunächst alles Cl auf KCl:

$$35·4 : 74·59 = 1·6876 \text{ g Cl} : x = 3·5500 \text{ g KCl}.$$

Hätten die gewogenen 3 g Alkalichlorid nur aus Chlorkalium bestanden, so mußten sie 3·550 g wiegen; deshalb enthalten sie auch sicher Chlornatrium und zwar 3·550—3·000 g = 0·550 g, d. h. eine dieser Differenz entsprechende proportionale Menge, welche man nun in der folgenden Weise findet:

$$\left.\begin{array}{r} \text{KCl} = 74·59 \\ \text{NaCl} = 58·50 \\ \hline \text{Differenz} = 16·09 \end{array}\right\} \; 16·09 : 58·50 = 0·550 : x = 2·0000 \text{ g NaCl};$$

3·0000 g KCl − 2·0000 g NaCl = 1·0000 g KCl, wonach das vorliegende Gemisch aus

66·67 Teilen NaCl,
33·33 „ KCl
100·00 %

besteht.

II. Beispiel:

Gegeben ein Gemenge von

$$\left.\begin{array}{l} x \text{ g KCl} \\ y \text{ g NaCl} \end{array}\right\} \text{ zusammen } p \text{ g},$$

welches die I. Gleichung $x + y = p$ liefert.

Behandelt man dasselbe mit H_2SO_4, so erhält man q g Sulfate, bestehend aus

$$\left.\begin{array}{l}\alpha \text{ g } K_2SO_4\\ \beta \text{ g } Na_2SO_4\end{array}\right\} \text{ zusammen also } = q, \text{ d. h.}$$

$\alpha + \beta = q$.

Man drückt nun α und β in x und y wie folgt aus:

$$K_2SO_4 : KCl = \alpha : x;\ \alpha = \frac{K_2SO_4}{KCl} \cdot x = a\,x;$$

$$Na_2SO_4 : NaCl = \beta : y;\ \beta = \frac{Na_2SO_4}{NaCl}\, y = b\,y.$$

welche Verhältnisse die II. Gleichung $a\,x + b\,y = q$ ergeben, worauf man in die folgenden Gleichungen einsetzt:

$x + y = p$ (I. Gleichung);
$\alpha + \beta = q$, oder in x und y ausgedrückt $a\,x + b\,y = q$ (II. Gl.);
y ist nach Gl. I $= p - x$; setze ich dies in Gl. II ein, so wird

$$\begin{array}{ll} a\,x + b\,(p - x) & = q;\\ a\,x + b\,p - b\,x & = q;\\ + b\,x - a\,x - b\,p & = - q;\\ x\,(b - a) & = b\,p - q;\end{array}$$

$$x = \frac{b\,p - q}{b - a}.$$

Eine zweite Form der Ausrechnung von x.

$$\begin{array}{ll} x + y & = p \text{ (I)};\\ a\,x + b\,y & = q \text{ (II)}.\end{array}$$

Gleichung (I) mit b durchmultipliziert ergibt

$$\begin{array}{ll} b\,x + b\,y & = b\,p \text{ (A)};\\ a\,x + b\,y & = q \quad \text{(II)}\\ b\,y & = q - a\,x;\end{array}$$

in Gleichung (A) eingesetzt:

$$\begin{array}{ll} b\,x + q - a\,x & = b\,p\\ b\,x - a\,x + q & = b\,p\\ x\,(b - a) + q & = b\,q\\ x\,(b - a) & = b\,p - q\\ x & = \frac{b\,p - q}{b - a}.\end{array}$$

Berechnung von y.

$$\begin{array}{ll} x + y & = p \text{ (I)}\\ x & = p - y;\end{array}$$

x eingesetzt in Gleichung (II) $a\,x + b\,y = q$ ergibt:

$$\begin{aligned} a(p-y)+by &= q \\ ap-ay+by &= q \\ -ap+ay-by &= -q \\ ay-by-ap &= -q \\ y(a-b)-ap &= -q \end{aligned}$$

$$y = \frac{ap-q}{a-b}.$$

Zweite Form der Ausrechnung von y.

$$\begin{aligned} x+y &= p \text{ (I)}; \\ ax+by &= q \text{ (II)}; \end{aligned}$$

(I) mit a multipliziert:

$$\begin{aligned} ax+ay &= ap \text{ (B)}; \\ ax+by &= q \text{ (II)} \\ ax &= q-by; \end{aligned}$$

in Gleichung (B) eingesetzt: $q - by + ay = ap$

$$y(a-b) = ap-q$$

$$y = \frac{ap-q}{a-b}.$$

Trennung des Berylliums von Eisen und Aluminium.[1]

Um Beryllerde von Eisen oder Tonerde zu trennen, behandelt man den gut ausgewaschenen Ammoniakniederschlag beider mit einem reichlichen Überschuß von Ammonkarbonat (1 : 4), fügt gleichzeitig etwas Schwefelammonium hinzu und erwärmt die Flüssigkeit kurze Zeit auf dem Wasserbade. Das Eisensulfid nebst Aluminiumhydroxyd wird alsdann abfiltriert, mit warmem Schwefelammonwasser gewaschen, in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak wieder gefällt bez. erst nach einer erneuten Ammonkarbonatbehandlung. — Das die Beryllerde enthaltende Filtrat wird in einer Platinschale zur Trockne eingedampft, der Rückstand schwach geglüht und mit Natriumhydrosulfat aufgeschmolzen. Nachdem die Schmelze in kaltem Wasser gelöst und durch Filtrierung von Kieselsäureverunreinigung befreit worden ist, fällt man das Beryllium aus.

Zur alleinigen Trennung der Beryllerde von Eisen kann man auch so verfahren, daß man den Ammonniederschlag beider in Salzsäure löst und nach Zusatz von überschüssiger Weinsäure

[1] Nähere Angaben über die Bestimmung und Trennung seltener Erden findet man „Select Methods in Chemical Analysis“ by William Crookes. London: Longmans, Green and Co.

alles Eisen mit Ammonsulfid fällt. In dem Filtrate des Eisensulfürs bestimmt man dann die Beryllerde durch Eintrocknen der Flüssigkeit in einer Platinschale, Glühen, Schmelzen des Rückstandes mit Mononatriumsulfat u. s. f. wie oben.

Trennung von Uran und Eisen (altes Verfahren; das exaktere neue s. S. 162 u. 176).

Dieselbe erfolgt unter ganz analogen Verhältnissen wie diejenige von Beryllium und Eisen, nämlich durch mehrstündiges bedecktes Erwärmen ihrer Ammonfällung mit einem Gemisch von Ammonsulfid und reichlich überschüssigem Ammonkarbonat, wobei zunächst beide als Sulfide, FeS + UO_2S (Uranylsulfid), fallen, aber die Uranverbindung nach einiger Zeit vollständig in lösliches Uranylammoniumkarbonat, $UO_2CO_3 \cdot 2(NH_4)_2CO_3$. übergeht. Man filtriert den bleibenden Niederschlag von Eisensulfür noch heiß ab, wäscht ihn mit warmem ammonsulfidhaltigen Wasser aus und glüht ihn darnach direkt im Platintiegel bis zur Gewichtskonstanz. Zur rascheren Entfernung der entstandenen Schwefelsäure durchtränkt man ein- oder zweimal das Präparat mit Ammonkarbonat und erhitzt von neuem. Das alles Uran enthaltende Filtrat wird in einer Schale fast zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser und der nötigen Menge verdünnter Salzsäure wieder aufgenommen, eventuell von etwas Kieselsäure abfiltriert und nun heiß mit einem geringen Überschuß von Ammoniak gefällt. Den entstandenen Niederschlag von Ammoniumuranat filtriert man nun ab und wäscht ihn mit einer sehr verdünnten ammoniakalischen Ammonitratlösung aus, glüht (Filter besonders einäschern) und wägt als Uranoxyduloxyd U_3O_8:

$$3U_2O_7(NH_4)_2 = 2U_3O_8 + 6NH_3 + 3H_2O + O_2.$$

Durch Glühen dieses Oxydes im Wasserstoffstrome erhält man Uranoxydul, UO_2.

Anmerkung. Diese Trennungsart erfordert mindestens eine doppelte Ammonkarbonatbehandlung. Digeriert man nur mit Ammonkarbonat (ohne Ammonsulfid), so geht gleichzeitig viel Eisen mit in Lösung.

Trennung von Titan und Zirkon.[1]

Man schmilzt 0·25 g Titansäure und 0·25 g Zirkonerde mit wenigstens 5—6 g saurem schwefelsaurem Natrium in einem Platintiegel zusammen, löst sodann mit 200—250 kaltem Wasser,

[1] Vgl. Journ. f. prakt. Chem. **108**, 65.

gießt diese Flüssigkeit in einen litergroßen Kochkolben und fügt 10 ccm verdünnte Schwefelsäure und 225 ccm verdünnte Essigsäure 1 : 2 hinzu, worauf 1—2 Stunden in einem Kohlensäurestrome gekocht wird. Hierbei bleibt alle Zirkonerde gelöst, während die Titansäure als weißes Pulver herausfällt. Das Aufschmelzen, Lösen Ausfällen bei Siedetemperatur, sowie das Filtrieren und Wägen der Titansäure vgl. S. 317. In dem entsprechend konz. Titansäurefiltrat fällt man die Zirkonerde heiß durch einen wässerigen Überschuß von Ammoniak.

Trennung von Zirkon und Thorium (s. auch S. 162 u. 163).

Das vorliegende Gemisch von beiden Erden wird mit der 20—25fachen Menge Natriumhydrosulfat im Platintiegel genügend lange geschmolzen, die weiße, erkaltete Schmelze in 250 ccm kaltem Wasser gelöst, bis zum Kochen erwärmt und schließlich mit einer konzentrierten heißen Lösung von Ammonoxalat in größerem Überschuß versetzt. Zuerst fällt ein dicker Niederschlag aus, welcher durch das überschüssige Reagens leicht wieder in Lösung geht. Ein etwa hier ungelöst verbleibender körniger Niederschlag besteht aus Ceriterdeoxalaten, welche noch in Spuren vorhanden sein können, wovon man alsdann nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltriert. Das klare Filtrat ist nun in der Kochhitze mit konz. Salzsäure zu versetzen, wobei sich ein kristallinischer, beim Erwärmen auf dem Wasserbade schnell zu Boden sinkender Niederschlag bildet. Das so ausgeschiedene Thoriumoxalat läuft beim Filtrieren etwas trübe durch das Filter. Am besten fällt man die kochende Lösung mit ebenfalls kochender konz. Salzsäure und erwärmt schließlich noch zwei Stunden auf dem Wasserbade. Jetzt läßt sich das Oxalat recht gut abfiltrieren und auswaschen, allein ganz geringe Teilchen gehen bei bloßem Waschen mit salzsaurem heißen Wasser immerhin noch durch die Filterporen.[1] Nach dem vollständigen Auswaschen trocknet man den Niederschlag bei 100°. Dieses Oxalat erweist sich als sehr rein. Es besitzt schneeweiße Farbe und liefert beim Glühen auch eine ungefärbte Thorerde.

Das Filtrat von Thoriumoxalat ist in einer geräumigen Schale unter Zusatz von 10—15 ccm konz. Schwefelsäure so weit wie

[1] Man vermeidet dies durch Auswaschen mit einer fünfprozentigen Ammonoxalatlösung in verdünnter Salzsäure 1 : 4.

möglich einzuengen, bis zur Zersetzung des größten Teiles der Oxalsäure in CO_2 und CO noch geraume Zeit weiter zu erhitzen, ein Teil der überschüssigen Schwefelsäure im Luftbade fortzurauchen, nach dem Wiedererkalten auf 200 ccm mit Wasser zu verdünnen und kochend mit Ammon zu fällen. Nach dem Sammeln und dreimaligen Auswaschen des Niederschlages durch heißes Wasser löst man neuerdings in warmer Salzsäure und wiederholt die Ammonfällung. Schließlich wird das reine Zirkoniumhydroxyd kräftig geglüht und als ZrO_2 gewogen.

Gewinnung und Reinigung von Analysenmaterial mit Zuhilfenahme spezifisch sehr schwerer Lösungen.

Die ersten, welche diesen Weg mit Glück betraten, waren V. Goldschmidt, Church und Thoulet. Sie benutzten Kaliumquecksilberjodid, $2KJ + HgJ_2 = K_2HgJ_4$ Goldschmidt-Thouletsche Flüssigkeit). Mit dieser Lösung kann man alle Mineralien, deren Dichte unter 3·19 liegt, unter sich und von allen schwereren trennen.

Damit war man aber noch nicht imstande, die große Gruppe der Amphibole (Hornblende), Pyroxene (Augite) und die Epidote voneinander zu isolieren, was bald darauf D. Klein durch Anwendung einer Cadmiumborowolframatlösung glückte. Letzteres Salz besitzt die Zusammensetzung $9WoO_3 \cdot B_2O_3 \cdot 2CdO \cdot 2H_2O + 16H_2O$ und gestattet die Darstellung von Flüssigkeiten bis zu einem spez. Gew. von 3·5.

Man hat bei der letzteren Lösung zu beachten, daß sie Calcit und Dolomit zersetzt, metallisches Eisen aufnimmt und sich im Gebrauch leicht reduziert unter Violett- und Dunkelfärbung.

Außer den beiden genannten Doppelsalzen wurde etwas später noch von Rohrbach das Bariumquecksilberjodid vorgeschlagen, womit man Dichten von 3·55—3·588 erreicht und weiterhin das neuerdings sehr empfohlene Methylenjodid (Braunsche Lösung), dessen Anwendung Hans Hauenschild zuerst ausführlich in der Zeitschrift: „Baumaterialienkunde“ 1896/97 I. Jahrgang, Heft 16, S. 235 beschreibt (Buchdruckerei von Stähle u. Friedel in Stuttgart, Tübingerstr. 57).

Zur Ausführung der Methode bediene ich mich eines mittelgroßen Glashahntrichters mit sehr weitem Stiel und desgleichen Hahndurchbohrung (Vermeidung von Verstopfungen). Der ver-

hältnismäßig breite Rand desselben ist abgeschliffen und während des Versuches mit einer großen Uhrschale oder Kristallisierschale bedeckt zur Verhütung von Wasseraufnahme aus der feuchten Luft. Das untere Rohr kann durch einen Schliffstöpsel dicht verschlossen sein. Zunächst stellt man sich entweder durch tropfenweisen Zusatz von Wasser oder durch Verdampfung der anzuwendenden Lösung ein für den betreffenden Versuch wünschenswertes spez. Gewicht her, wozu sich am allerbesten die Mohr-Westphalsche Senkwage eignet. Mit letzterer Flüssigkeit wird der Scheidetrichter bis zu zwei Drittel seines Inhaltes angefüllt, alsdann das zu trennende Gemenge in grobkörniger Pulverform mit einem Glasstäbchen hineingerührt und eine geraume Zeit ruhig stehen gelassen, worauf man den im Rohre angesammelten Teil durch vorsichtiges Hahnregulieren abtröpfelt, stark verdünnt, dekantiert und mit der Lupe oder mikroskopisch auf Homogenität prüft. Entsprechend dieser Probe hat man dann weitere spez. Gewichte zur Trennung zu versuchen u. s. f.

Zur erfolgreichen Durchführung derartiger Trennungen gehören auch mineralogische Kenntnisse und viel Übung, und führe ich deshalb an dieser Stelle die nötige Fachliteratur zur Orientierung und Belehrung an.

1. V. Goldschmidt: Über Verwendbarkeit einer Kaliumquecksilberjodlösung bei mineralogischen und petrographischen Untersuchungen. N. Jahrb. f. Mineral. etc. 1881.
2. Zeitschr. f. analyt. Chem. **20**, 391.
3. Der Thouletsche und der Haradasche Trennungsapparat. N. Jahrb. f. Mineral. Beilage-Bd. II.
4. Leopold van Werveke und Cohen. Daselbst 1883. II. Bd., 86.
5. Daselbst 1882. Bd. II, 189 (Referate) und 1883, II. Bd. 186.
6. Isolierung eines braunen Glimmers aus Hornfels: Beiträge zur Kenntnis der Eruptivgesteine des Christianiasilurbeckens unter Mitwirkung von P. Jannasch von H. O. Lang. Christiania 1886. Mallingske Bogtrykkeri; im chem. Auszuge Ber. **20**, 167.

Analyse von Vanadinit.

Formel: $3(PbO)_3V_2O_5 + PbCl_2 = 3Pb_3V_2O_8 + PbCl_2$, wobei ein geringer, wechselnder Teil des V_2O_5 durch As_2O_5 ersetzt ist.

Der in Anwendung zu kommende analytische Trennungsgang ist der folgende: Zunächst wird das Blei aus der verdünnten, freie Salzsäure und einige Tropfen Salpetersäure enthaltenden Lösung des Minerals als Bleisulfat durch Zusatz der erforder-

lichen Menge Schwefelsäure (unter Vermeidung jedes unnötigen Überschusses) und Alkohol etc. herausgefällt. Da das Bleisulfat unter Umständen kleine Mengen von Chlorblei einschließen kann, so ist es geboten, dasselbe vor dem Glühen mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu behandeln. Seine Prüfung vor dem Lötrohr, ferner mit einem Gemenge von Soda, Kaliumcyanid und Calciumkarbonat (Ottosche Probe) und weiterhin mit ammoniakalischem Ammonsulfid auf Spuren von Arsen, ergab stets negative Resultate, so dass also die benutzte Trennung von Blei und Arsen eine vollkommene genannt werden darf, was gleichzeitig auch von der Vanadintrennung gilt, da sich die Bleiniederschläge stets als frei davon erwiesen (Wasserstoffsuperoxydreaktion). Nach Verdampfung des Alkohols im Filtrate vom Bleisulfat wird das Arsen aus der danach stark verdünnten Lösung durch Schwefelwasserstoff ausgeschieden, als As_2S_3 vorläufig gewogen, nochmals gelöst und endgültig in der Form von $Mg_2As_2O_7$ bestimmt.

Der Glührückstand des Filtrats vom Schwefelarsen besteht aus V_2O_5 und kann in dieser Form direkt gewogen werden unter Abzug der kleinen Mengen von P_2O_5, die man entweder nachträglich darin aus der verdünnten ammoniakalischen Chloridauflösung mit etwas Magnesiumchlorid ausfällt, oder besser in einer extra abgewogenen Menge des Minerals [nach vorheriger Entfernung von Blei und Arsen aus der salzsauren Lösung durch H_2S-Gas] ermittelt.

Das Chlor ist in einer besonderen Portion aus der verdünnten, reichlich Salpetersäure enthaltenden Lösung mit Silbernitrat zu fällen.

Man hat zu beachten, daß in den Bleisulfatfiltraten, trotz genauesten Arbeitens, regelmäßig Spuren von Blei gelöst bleiben und bei Übersättigung ersterer mit NH_3 als Bleivanadinat wieder zum Vorschein kommen.

Die beim Glühen im geräumigen Porzellantiegel leicht schmelzende und beim Erkalten kristallinisch erstarrende dunkelbraunrot gefärbte Vanadinsäure wird mehrmals bis zur Gewichtskonstanz geglüht und gewogen. Sie löst sich leicht durch Erwärmen mit Salpetersäure unter Zusatz von reinem Wasserstoffsuperoxyd, und kann man diese Lösung nochmals eintrocknen und den Glührückstand auf Gewichtskonstanz prüfen.

Analyse des gelben und roten Blutlaugensalzes.

Die abgewogenen Mengen von Kaliumferro- oder -ferricyanid werden in 5—10 ccm Wasser gelöst, 10 ccm konz. Salzsäure dazu

gegeben und endlich mit 10 ccm rauchender Salpetersäure versetzt. Die Operation wird in einem Erlenmeyer mit Einschliffsteigrohr ausgeführt. Man erhitzt auf der Asbestplatte bis die Farbe der Lösung rein gelb geworden ist und fast kein Stickoxyd mehr entweicht. Nunmehr verdampft man die Lösung zur Trockne, nimmt mit wenig HCl auf, verdünnt und fällt das Eisen mit NH_3 aus.

Im Filtrate kann man das Kali wie bekannt bestimmen. Auch die gewöhnliche reine konz. Salpetersäure ist unter Zusatz der nötigen Menge konz. Salzsäure befähigt, die Eisencyanide durch anhaltendes schwaches Sieden völlig zu zersetzen.

Analyse vom Berliner Blau.

Man pulvert das vorliegende Präparat gut, fügt zu der im Einschlifferlenmeyer befindlichen abgewogenen Menge 5 ccm kochendes Wasser und läßt einige Minuten auf dem H_2O-Bade stehen bis die ganze Masse aufgeschwemmt ist. Nun fügt man 5 ccm 33 proz. Natronlauge oder 5 ccm NH_3 + 5 ccm H_2O_2 hinzu und erwärmt wieder auf dem Wasserbade. Nach der Zersetzung kann man das ausgeschiedene Eisen abfiltrieren und das Filtrat mit dem obigen Säuregemische nach genügender Konzentration der Lösung behandeln, bezw. stark eindampfen, mit Salzsäure neutralisieren und jetzt erst mit dem Salzsäure - Salpetersäuregemenge kochen. — M. Dittrich u. Hassels Persulfatmethode siehe Ber. d. D. Chem. Ges. 1903 Bd. XXXVI, S. 1929.

Analyse eines Ceylon-Graphits.

Aufschließung durch Borsäureanhydrid.

Zu diesem Zweck werden ca. 0·3 g mit 12 g Borsäureanhydrid gut gemischt und dann in der gewohnten Weise erhitzt. Nach einstündigem Glühen vor dem Gebläse zeigt sich eine helle durchsichtige Schmelze, die sich beim Behandeln mit Salzsäuremethylalkohol vollständig klar löst. Die weitere Behandlung erfolgt jetzt wie bei der Silikatanalyse. Der Kohlenstoff wird am einfachsten nach der folgenden neuen Methode bestimmt:

Ein 35 cm langes Kaliglasrohr von 17 mm Durchmesser versehe man nach den ersten 10 cm mit einem 1 cm hohen Knie nach abwärts, um nach weiteren 12 cm ein zweites 4 cm hohes, aber nach oben gerichtetes Knie anzubringen (ähnlich wie S. 353). In diese letzte Biegung bringt man etwas Glaswolle, so daß, wenn das Rohr zum Einfüllen senkrecht eingeklammert wird, nichts hindurchfallen kann. Auf diesen Glaswollbausch füllt man eine Mischung von unge-

fähr 1—1·5 g fein gepulvertem, gut getrocknetem Kaliumbichromat und Kieselsäure (4 : 1). Darauf kommen nun 15 g Chromatkieselsäuregemisch, verrieben mit dem zu analysierenden Graphit, wozu man nie mehr als 0·2—0·25 g desselben nimmt. Als Schluß füllt man noch 1 g Kaliumbichromat — Kieselsäure nach, was zu gleicher Zeit die eventuell am Einfülltrichter haften gebliebenen Teilchen herabspülen soll. Auf diese Weise wird die Einbuchtung der Röhre zu $^3/_4$ gefüllt und es läßt sich durch geeignetes Aufklopfen leicht ein Gang erzeugen. Zuletzt verschließt man oberhalb des Kniees noch mit einem getrockneten Glaswollbausch und schickt direkt einen trockenen langsamen Sauerstoffstrom hindurch, nachdem man noch auf der gegenüberliegenden Seite etwas gekörntes Bleichromat vorgelegt hat. Jetzt setzt man die Röhre durch einen guten Gummistöpsel mit einer Chlorcalciumröhre, diese mit einem Kaliapparat und letzteren wieder mit einem Natronkalkrohr in Verbindung, analog den organischen Elementaranalysen. Ist alles gut verschlossen, so beginnt man mit zwei Breitflammen zu erhitzen, steigert nach zehn Minuten die Hitze bis zum Schmelzen, wobei sich ein regelmäßiger, nicht zu lebhafter Strom von Kohlensäure entwickelt. Nach ca. 45 Minuten ist die ganze Verbrennung beendet. Anfangs wurde versucht, die Verbrennung nur mit Kaliumbichromat zu bewerkstelligen, aber alle diese Versuche ergaben ca. 8% Kohlenstoff zu wenig, der als K_2CO_3 zurückbleibt. Auch eine anfängliche Zumischung von Borsäureanhydridpulver bewährte sich nicht vollkommen, weil es zu schwer ist, dasselbe wasserfrei zu bekommen.[1]

Außerdem besitzen wir noch Methoden, den Graphitkohlenstoff durch Oxydation mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Chromsäure zu CO_2 zu oxydieren, wozu man aber einen ziemlich kompliziert zusammengesetzten Apparat braucht. Die Ausführung solcher Analysen siehe Ledeburs Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien.

Analyse von kakodylsaurem Eisen (zu S. 77, 80, 114, 120, 129, 134, 202, 206, 234, 236, 263 u. 279).

In dieser Form ist das Arsen nach den sonst üblichen Methoden nicht ausfällbar, auch nicht nach vorangegangener Behandlung der Flüssigkeiten mit Salpetersäure, macht man aber die gegebene Eisenarsenlösung natronalkalisch, dampft am Ende im Ag-Tiegel zur Trockne und schmilzt diesen Rückstand mit

[1] Die weitere Ausarbeitung dieser neuen Methode wird fortgesetzt.

58 g reinem Natron zusammen, so kann nunmehr in der wie üblich vorbereiteten Lösung das Arsen als Ammonmagnesiumarseniat quantitativ bestimmt werden (Methode von mir und W. Storp).

Eine zweite Art der Aufschließung des kakodylsauren Eisens beruht auf dessen Erhitzung im geschlossenen Rohr mit rauchender Salpetersäure auf Grundlage der Cariusschen Methode (eine ebenfalls von mir und W. Storp im Winter 1901–1902 ausgearbeitete Methode).

Da obige Verbindung gegenwärtig ein häufig verordnetes Medikament repräsentiert, so besitzt die quantitative Analyse derselben zurzeit eine praktische Bedeutung.

Nachweis minimaler Quecksilbermengen in der Augenkammerflüssigkeit als HgJ_2.

Vgl. C. Addario in Graefes Archiv für Ophthalm. 1899 Bd. XLVIII 2 S. 380 (zu S. 95, 124, 131, 194 u. 234).

Anhang.

I. Zurückweisung des, einigen meiner Wasserstoffsuperoxydmethoden von E. Brühl und C. Friedheim[1] gemachten Vorwurfes der Ungenauigkeit (z. S. 52 u. folg.).

Ich habe damals auf die obige Publikation geschwiegen, weil ich sofort als alleinige Ursache der von Brühl und Friedheim erzielten Resultate die irrtümliche bezw. ganz ungerechtfertigte Übertragung eines von mir in meinem Buche für größere Mengen (je 0·4—0·5 g) bestimmten Rezeptes auf jedes beliebige Gemisch erkannte (s. S. 33) und daher nicht die geringste Veranlassung verspürte, meine zahlreichen, mühsamen, peinlich gewissenhaften und richtigen Versuche zu wiederholen. Dafür bin ich jetzt bei der Herausgabe der II. Aufl. meines Buches in der glücklichen Lage, eine vieljährige Erfahrung zu meinen Gunsten sprechen zu lassen, in der sich die Wasserstoffsuperoxydtrennungen jederzeit als vollkommen zuverlässige, einfache und genaue Methoden bewährten. Trennungen, wie Mn und Zn, Mn und Cu, Cr und Al etc. mit H_2O_2 gehören jetzt mit zu den Aufgaben des Verbandexamens, wozu uns nur eine Auswahl der sichersten Analysenarten dienen konnte. Nur eine einzige Trennung mit H_2O_2 hat sich in ihrer ursprünglichen Form als unhaltbar erwiesen, nämlich diejenige von Hg und Mn (s. das Nähere hierüber S. 84).

Die erste genaue „überraschend leichte Trennung von Mangan und Zink in ammoniakalischer Lösung mittels Wasser-

[1] Zeitschr. f. anal. Chem. 38, 681.

stoffsuperoxyd" (s. Ber. d. D. chem. Ges. 1891, Jahrg. XXIV, 3601 und daselbst 3945) ist übrigens von dem als tüchtigen praktischen Analytiker wohlbekannten Prof. Ed. Donath ausgeführt worden, obwohl er die einem sicheren Gelingen zugrunde liegenden, wenig später von Mac Gregory und mir ermittelten Versuchsbedingungen (Journ. f. prakt. Chem. 43, 402) nicht kannte.

Die voreilig von A. Klassen in seinem Werke „Ausgewählte Methoden der analytischsn Chemie" Bd. I, 385 aufgenommenen Angaben von Brühl und Friedheim sind daher in der nächsten Auflage als den Tatsachen widersprechend zu berichtigen. Die Genauigkeit der Trennung des Mangans von Zink, Nickel und Kupfer in ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd ist nunmehr durch Hunderte von gut stimmenden Analysen mit Sicherheit verbürgt, desgleichen besitzen wir nichts Einfacheres und Zuverlässigeres wie die Trennung des Chroms von Tonerde und Eisen (S. 62 und 63), sowie diejenige von Blei und Kupfer (103) u. s. f.

II. Die H_2O-Bestimmung in hygroskopischen Verbindungen (zu S. 360).

In einer Abhandlung über die Verbindungen des Thoriums besprechen Rosenheim, Samter und Davidsohn[1] das von mir mit Locke und Lesinsky[2] zuerst rein und kristallisiert erhaltene Thoriumbromid von der Formel $ThBr_4 + 10H_2O$. Lesinsky und Gundlich[3] stellten später unter Benutzung alkoholischer Bromwasserstoffsäure ein Octohydrat dar, welches später Rosenheim und Schilling auf Grund ihrer Wasserbestimmungen als Heptahydrat ansprachen. Die neuerdings wiederholte Darstellung von Thoriumbromid sowie dessen Analysen führten nun die oben genannten Chemiker in Übereinstimmung mit mir ebenfalls zu der Formel des Dekahydrates, jedoch nehmen dieselben an, daß von dem Thoriumtetrabromid gleichzeitig auch noch andere Hydrate existieren. Somit hat sich Lockes und meine Methode (s. S. 360) zur Bestimmung des hygroskopischen Wassers als vollkommen genau bewährt.

Herzfeld und Korn haben in ihrem Buche „Chemie der seltenen Erden" (1901 bei J. Springer in Berlin) unsere obige Arbeit zur Reindarstellung von Thoriumverbindungen übersehen, während sie diejenige von Fromlein und Mai (S. 70 ihres Werkes),

[1] Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 35, 428. [2] Daselbst Bd. 5, 268.
[3] Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 15, 84.

deren Resultate aus unserer damaligen ausführlichen Untersuchung erst hervorgingen, richtig angeben.

III. Über die quantitative Bestimmung des Tellurs durch Hydrazin und dessen Salze.

Diese zuerst von mir und M. Müller vor fünf Jahren[1] in die quantitative Analyse eingeführte Methode wurde drei Jahre später von A. Gutbier[2] nochmals als neue Art der Tellurfällung mitgeteilt in Unkenntnis meiner ersten größeren Publikation über die vorteilhafte Anwendung der Hydroxylamin- und Hydrazinverbindungen zu Metallfällungen bez. Metalltrennungen. Als ich Gutbier daraufhin brieflich auf meine Priorität aufmerksam machte, um ihm vollständig freie Hand für die Richtigstellung der Sachlage zu lassen, konnte ich solches nicht erwarten mit dem überflüssigen Zusatz,[3] daß die Fällung mit Hydrazinsulfat nicht so genau sei, wie mit Hydrazinchlorid. In der langen Zeit seit meiner Begründung der Hydroxylamin- und Hydrazinmethoden habe ich des öfteren zur quantitativen Fällung des Tellurs in ammoniakalischer Lösung[4] nicht bloß das Hydrazinsulfat, sondern auch das Chlorid (ganz abgesehen von noch anderen Salzen desselben und dem freien Hydrazin selbst) benutzt, aber niemals einen Unterschied in der Vollständigkeit der Fällung gewichtsanalytisch festzustellen vermocht. Vor allen Dingen darf man aber nicht das ausgeschiedene Tellur auf einem gewogenen Papierfilter sammeln, sondern in den nach meinen Angaben vorschriftsmäßig präparierten Asbeströhren. Auch gehen manchmal bei der Sulfat- wie bei der Chloridfällung infolge feinster Verteilung Spuren von Niederschlagsteilchen mit durch das Filter, welche erst beim Konzentrieren der Filtrate durch Zusammenlagerung sichtbar hervortreten. Ebenso können die kochend heißen Salzlösungen (Sulfat wie Chlorid) unter gewißen Umständen etwas tellurlösend wirken, in welchen Fällen man besser nach dem Erkalten der Flüssigkeit filtriert. Bei mechanischen Verlusten durch die Filterporen wiederhole man das Abfiltrieren der ersten Portionen. Auf einen Filter gesammeltes fein verteiltes Tellur

[1] Ber. d. D. chem. Ges. 1898, Jahrg. XXXI, 2393.

[2] Ber. d. D. chem. Ges. 1901, Jahrg. XXXIV, 2724.

[3] Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 31, 335.

[4] Übrigens ist von mir auf die versuchsbedingungsmögliche Löslichkeit von Tellurspuren in Schwefelsäure bereits damals hingewiesen worden, indem ich a. a. O. S. 2393 ausdrücklich sage: „Es scheint, daß sich Tellur in heißer, wenn auch verdünnter Schwefelsäure etwas löst".

ist viel zu starken Oxydationswirkungen von seiten der Luft und der Feuchtigkeit ausgesetzt und greift auch die Papierfaser chemisch an, als daß man damit genaue Bestimmungen erwarten darf.[1]

IV.

Die Fällung des Chroms im Kaliumbichromat direkt mit Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen (S. 30) wurde im hiesigen Laboratorium schon seit Jahren ausgeführt, ehe W. Herz dieses Verfahren in den Ber. 1902 Jahrg. XXXV, 949 als von ihm herrührend besonders empfahl. Als ich den Kollegen hiervon brieflich benachrichtigte, hat derselbe in seinem Antwortschreiben auf ein Fortarbeiten in der angegebenen Richtung uneigennützig verzichtet.

V.

Aus Versehen wohl glaubt Lewis A. Youtz in der Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 35, 56, ich sei der Meinung, daß das Arsenchlorür bei meinen quantitativen Metalltrennungen in einem trocknen Salzsäurestrome bei 134° übergehe, woran ich niemals gedacht habe. Die Zahl 134 soll nur die Siedepunktsangabe des $AsCl_3$ an und für sich sein. Es versteht sich doch von selbst, daß sich die Verflüchtigung dieser Verbindung bei dem analytischen Vorgange in weiten Temperaturgrenzen abspielt. Um ferneren Mißverständnissen vorzubeugen, ist der Siedepunkt für das Arsentrichlorid in der II. Auflage weggelassen worden.

VI. Über die Fällung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen (zu S. 18; 189 und 210).

Da diese spezielle analytische Frage neuerdings eine gründliche Durcharbeitung erfahren hat und mancherlei instruktive Momente aufweist, so lasse ich hier eine Zusammenstellung der in Rede stehenden Abhandlungen folgen:

I. Küster und Thiel, Zeitschr. f. anorg. Chemie 1899, Bd. **19**, 97 und Bd. **21**, 73; **22**, 424; Küster, daselbst 25, 319.
II. Lunge, daselbst **19**, 454; **21**, 194.
III. Heidenreich, daselbst **20**, 233.
IV. Richards, daselbst **23**, 383.
V. Raschig, Zeitschr. f. angew. Chemie 1903, Jahrg. XVI, 617.

Gelegentlich der obigen Literaturangaben möchte ich ergänzend hier nicht unerwähnt lassen, daß ich seit einiger Zeit die Schwefelsäure in gleichzeitiger Gegenwart von Fe nach Zusatz einer reichlichen Menge von reinem Hydrazinchlorid fälle, wodurch das Ba-Sulfat fast eisenfrei niedergeschlagen wird. Diese Versuche werden noch fortgesetzt.

[1] Gutbiers Trennung des Antimons von Tellur durch Hydrazinhydrat siehe Z. f. anorg. Chem. Bd. 32, 263.

VII.

Ein Nachtrag zur Borsäuresilikatschmelze, der hier nützlich erscheint, insofern er einige bei der Analyse leicht übersehbare allgemeinere Umstände hervorhebt, deren Nichtbeachtung das Gelingen der Operation unnötig erschweren kann (zu S. 299). 1. Der zu benutzende geräumige, nicht zu dünnwandige Platintiegel darf nicht verbogen sein oder am Boden Einbuchtungen aufweisen. Hat man keinen anderen gerade zur Verfügung, so schmilzt man mehrere Gramm B_2O_3 als ausgleichende Decke in den Tiegel hinein, eine Einrichtung, die auch sonst nur Vorteile gewährt der späteren besseren Verteilung der Substanz in der Schmelze wegen. — 2. Je schwieriger aufschließbar ein Silikat ist, desto feiner sei das Silikat- und desgleichen auch das B_2O_3-Pulver. — 3. Man menge Silikat und Borsäure recht innig mit dem Glasstäbchen (3—5 Minuten lang wenigstens). — 4. Die Borsäuredecke über dem Gemisch betrage ca. $^1/_4$ der im Bechergläschen auf der Handwage abgewogenen B_2O_3-Menge (von 10 g B_2O_3 also 2—2·5 g). — 5. Rasch lösend auf die erzielte Silikatschmelze wirkt nur frisch bereiteter Methylalkohol; längere Zeit gestandener muß hierzu einer neuen Salzsäuregasbehandlung unterzogen werden. — 6. Die Lösung der Schmelze nebst der Vertreibung der Borsäure erfolgt immer am zweckmäßigsten in einer großen Platinschale. — 7. Über dem Rückstand der zweiten Kieselsäureabscheidung (in der Platinschale) kann man sicherheitshalber noch einigemale etwas Salzsäuremethylalkohol verdampfen.

VIII.

Über vorläufige zur Verflüchtigung der Phosphorsäure von mir angestellte Versuche (zu S. 363).

Um Phosphorsäure in ähnlicher Form wie Borsäure zu verflüchtigen (S. 302), habe ich schon vor geraumer Zeit mit E. Kölitz eine größere Reihe von Versuchen ausgeführt, deren Hauptergebnisse in dessen Inaugural-Diss. Heidelberg 1898 bei J. Hörning mitgeteilt sind. Es gelang uns damals bereits, erhebliche Mengen (bis über 50 %) Phosphorsäure aus den angewandten Phosphaten in zweckmäßig gewählten methylalkoholischen Dampfströmen überzudestillieren. Günstigere Resultate (bis über 90 %) haben mir neuerdings mit W. Bettges unternommene Experimente in einem Kohlenoxydchlorstrome ergeben, wobei die Phosphate, mit reinem Kohlenstoff gemengt, im Einschliffrohr S. 189 geglüht wurden. Auch sind jetzt Versuche im Gange, Phosphorsäure bei höherer Temperatur im NH_3-Strome

zu verdampfen. — Da mich die Lösung des Problems der Phosphorsäureverflüchtigung für die Zwecke der quantitativen Analyse voraussichtlich noch länger beschäftigen wird, so bitte ich an dieser Stelle um noch ungestörte Überlassung dieses Gebietes auf einige Zeit.

IX.

Einiges über Lösungsversuche[1] an Fällungen quantitativer Natur und über Anwendung kleinster Mengen bei Trennungen und anderes.

1. Löslichkeit. Da die Löslichkeit von Niederschlägen den Reagentien gegenüber eine relative ist, so wird auch die Herstellung von Lösungsgemischen für dieselben eine völlig unbeschränkte sein. Praktischen sowie wissenschaftlichen Wert werden nur solche Lösungsversuche beanspruchen dürfen, welche nach den Grundsätzen der physikalischen Chemie Gesetzmäßigkeitsreihen feststellen. Der quantitative Analytiker wird sich bei einer neuen Methode zuvörderst damit begnügen, das Grenzverhältnis der Löslichkeit eines Niederschlages gegenüber den in der Flüssigkeit vorwaltenden Salzen etc. zu bestimmen (s. S. 52 unten). Hierbei hat man aber nicht zu vergessen, daß solche Versuche stets mit größeren Mengen anzustellen sind, denn 0·3—0·5 g Substanz können unter den vorliegenden Versuchsbedingungen vollständig gefällt werden, während 1 Milligramm davon hierbei überhaupt nicht mehr fällt. Es erscheint einleuchtend, daß man sich auf Grund unzweckmäßiger Experimente hin den gröbsten Trugschlüssen aussetzt. Nimmt man beispielsweise 1 Milligramm Magnesium-, Arsen-, Mangansalz u. s. f., fügt 15 ccm Eisessig zu und versucht nunmehr in der ammoniakalischen Lösung die quantitative Ausfällung des betreffenden Körpers mit dem hierfür üblichen Reagens, so wird wohl das Resultat quantitativ unbrauchbar ausfallen (bei der Einzelfällung sowohl wie bei der Trennung).

Daher ist es die Aufgabe des erfahrenen Analytikers, die jeweils erforderlichen Zusätze so zu wählen, daß der zu fällende Körper unter den vorliegenden Verhältnissen auch wirklich vollständig ausfällt: durch Verringerung der zuzusetzenden Lösungssalze, durch die richtige Wahl der passenden Säure, bei Fällungen in sauren Flüssigkeiten (z. B. bei der H_2S-Methode etc.) durch Mäßigung der freien Säuremenge etc. Aber nicht jedes Zusatzreagens braucht bei kleinerer Substanzmenge in entsprechen-

[1] Siehe hierzu „Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation von R. Abegg." Stuttgart 1903 bei F. Enke.

der Weise vermindert zu werden, wie z. B. das freie Ammoniak, welches auf viele Niederschläge, wie Hyperoxydhydrate gar nicht lösend einwirkt. Die ungeheure Mannigfaltigkeit der Lösungsverhältnisse gestaltet deshalb die Gewichtsanalyse zu einem der schwierigsten Gebiete der chemischen Wissenschaft, und nur jahrelanger Fleiß und Selbstarbeit führen zu einer sicheren Beherrschung derselben. Nicht die von den Anfängern nur allzu gern angeklagten Methoden verschulden deren Analysenfehler, sondern die eigene Unkenntnis und Ungeübtheit. Der Analytiker ist dazu da, die Methoden den gegebenen praktischen Aufgaben sachgemäß anzupassen, nicht aber sie nur schematisch zu benutzen oder willkürlich zu modifizieren.

2. Die einfache und die doppelte Fällung eines Niederschlages. Es gibt nur wenige Trennungsmethoden mit einmaliger Fällung der zuerst zu bestimmenden Verbindung, aber auch diese sind wieder zum Teil abhängig von der Menge der angewandten Substanzen. Unsere besten Methoden bedürfen meist der doppelten, ja mitunter der dreifachen Fällung, wie z. B. die Trennung von Kalk und Magnesia, Tonerde und Eisen von den alkalischen Erden und den Alkalien, Kalk von den Alkalien, Baryt von Strontium und Kalk, Arsen von Antimon etc. etc. Sind die vorliegenden Substanzmengen dem Analytiker annähernd bekannt, so dürfte ihm das für eine mögliche einmalige Fällung zu benutzende Rezept keine Schwierigkeiten bereiten, andernfalls wird er wohl vorerst die zweimalige Fällung wählen, desgleichen wenn er bei Gegenwart sehr kleiner Mengen des zu fällenden Körpers bezw. infolge eines geringeren Zusatzes von Ammonsalz u. s. f. die Lösungswirkung für das zu trennende Metall herabgesetzt hat. Im Interesse der wissenschaftlichen Genauigkeit ist eine doppelte Fällung wohl stets der einfachen vorzuziehen. Alles im allem besitzt die ganze Frage nur die praktische Bedeutung einer Zeitersparnis, welche ja in vielen Fällen, wie z. B. bei den Wasserstoffsuperoxydmethoden, kaum in Betracht kommt.[1]

Mitreißungen lassen sich auch rasch durch besondere Auswaschmittel aus den Fällungen, wie z. B. Kalk, Quecksilberverbindungen, Nickeloxyde aus Manganhyperoxydhydrat, entfernen,

[1] So wird der in der Ausführung einer Methode noch nicht hinreichend genug Ausgebildete bei Anwendung von je 0·2 g Substanz ab immer gut tun, die erste Trennungsfällung durch Neuauflösung des Niederschlags u. s. f. zu wiederholen.

wenn man den Niederschlag mit einer 1 proz. Bromwasseressigsäure behandelt u. s. f. (s. S. 84 und 174).

3. Alle in Lösungen auszuführenden Trennungen werden seltener in einfacher und glatter Art verlaufen, weil hierbei viele gleichzeitig zu berücksichtigende Nebenfaktoren eine große Rolle spielen. Viel sicherer und genauer hingegen gelingen die Trennungsmethoden auf physikalisch-chemischer Grundlage, wie solche in einem Sauerstoffstrome (S. 188), im Brom- (S. 219) und im Salzsäurestrome (S. 263). Die vollkommensten Trennungen in Lösungen, die ich in den letzten Jahren kennen zu lernen und auszuarbeiten Gelegenheit hatte, sind die Hydrazin- und die Hydroxylaminmethoden, welche häufig bis auf wenige hundertstel Prozente quantitativ genau stimmen.

4. Das Arbeiten mit minimalen Mengen. Zu Trennungen mehrerer Verbindungen verwendet man wenigstens 0·5 bis 0·75 g ihres Gemisches und rechnet beispielsweise auf je eine Analysensubstanz 0·25—0·3 g. Auch muß man die Ausrechnung der Resultate stets auf die Gesamtsubstanz beziehen, da für die Einzelsubstanz der Durchschnittsfehler von $^1/_2$ mmg schon Differenzen von 0·2 Proz. ergibt. Es liegt auf der Hand, welchen Täuschungen man anheimfällt, wenn man z. B. nur von 0·1 g angewandter Substanz und noch weniger ausgeht. In allgemein üblicher Art angestellte Versuche mit Minimalmengen haben gar keine praktische Bedeutung, da die hierbei mit unterlaufenden Versuchsfehler, wie Wäge-, Gewichts-, Wagenfehler, Benutzung nicht absolut reiner Reagentien oder widerstandsfähiger Gefäße, das Hineingeraten von Säuredämpfen, Staub (besonders Eisenoxyd) in die Analysen und vielerlei mehr prozentisch weit erheblicher sind, als die in einer Methode liegenden unvermeidlichen Unvollkommenheiten. Nur wer derartige Experimente so ausführt, als handle es sich dabei um eine Atomgewichtsbestimmung, also mit den Mitteln und der Geübtheit eines Stas oder eines Theo. Richards arbeitet, wird frei von Fehlschlüssen bleiben, Kritik üben und dabei auch Nutzen stiften können.

Im übrigen wird bei der Ausführung richtiger Analysen nach guten und bewährten Methoden immer noch derjenige Chemiker den Preis davontragen, welcher über die ausgedehntesten Erfahrungen und über die größte Geschicklichkeit, Sauberkeit und Übung in Verbindung mit Gewissenhaftigkeit und Ausdauer verfügt.

Tabelle I der Atomgewichte,

welche nach den Beschlüssen der von der Deutschen chemischen Gesellschaft eingesetzten Kommission den praktisch-analytischen Rechnungen zugrunde zu legen sind (vgl. den Bericht der Kommission: „Berichte“ **31**, 2761 [1898]).

Atom	Zeichen	Atom-gewicht	Atom	Zeichen	Atom-gewicht
Aluminium	Al	27·1	Nickel	Ni	58·7*
Antimon	Sb	120	Niobium	Nb	94
Argon (?)	A	40	Osmium	Os	191
Arsen	As	75	Palladium	Pd	106
Barium	Ba	137·4	Phosphor	P	31·0
Beryllium	Be	9·1	Platin	Pt	194·8
Blei	Pb	206·9	Praseodym (?)	Pr	140
Bor	B	11	Quecksilber	Hg	200·3
Brom	Br	79·96	Rhodium	Rh	103·0
Cadmium	Cd	112	Rubidium	Rb	85·4
Cäsium	Cs	133	Ruthenium	Ru	101·7
Calcium	Ca	40	Samarium (?)	Sa	150
Cerium	Ce	140	Sauerstoff	O	16·00
Chlor	Cl	35·45	Scandium	Sc	44·1
Chrom	Cr	52·1	Schwefel	S	32·06
Eisen	Fe	56·0	Selen	Se	79·1
Erbium (?)	Er	166	Silber	Ag	107·93
Fluor	F	19	Silicium	Si	28·4
Gallium	Ga	70	Stickstoff	N	14·04
Germanium	Ge	72	Strontium	Sr	87·6
Gold	Au	197·2	Tantal	Ta	183
Helium (?)	He	4	Tellur	Te	127
Indium	In	114	Thallium	Tl	204·1
Iridium	Ir	193·0	Thorium	Th	232
Jod	J	126·85	Titan	Ti	48·1
Kalium	K	39·15	Uran	U	239·5
Kobalt	Co	59	Vanadin	V	51·2
Kohlenstoff	C	12·00	Wasserstoff	H	1·01
Kupfer	Cu	63·6	Wismut	Bi	208·5*
Lanthan	La	138	Wolfram	W	184
Lithium	Li	7·03	Ytterbium	Yb	173
Magnesium	Mg	24·36	Yttrium	Y	89
Mangan	Mn	55·0	Zink	Zn	65·4
Molybdän	Mo	96·0	Zinn	Sn	118·5*
Natrium	Na	23·05	Zirkonium	Zr	90·6
Neodym (?)	Nd	144			

Tabelle II. Didaktische Atomgewichte.

H = 1·00 (O = 15·88)

Atom	Zeichen	Atom-gewicht	Atom	Zeichen	Atom-gewicht
Aluminium	Al	26·9	Neon	Ne	19·9
Antimon	Sb	119·1	Nickel	Ni	58·3
Argon	A	39·6	Niobium	Nb	93·3
Arsen	As	74·4	Osmium	Os	189·6
Barium	Ba	136·4	Palladium	Pd	105·2
Beryllium	Be	9·03	Phosphor	P	30·77
Blei	Pb	205·35	Platin	Pt	193·3
Bor	B	10·9	Praseodym	Pr	139·4
Brom	Br	79·36	Quecksilber	Hg	198·8
Cadmium	Cd	111·6	Rhodium	Rh	102·2
Caesium	Cs	132	Rubidium	Rb	84·76
Calcium	Ca	39·7	Ruthenium	Ru	100·9
Cerium	Ce	139	Samarium	Sa	148·9
Chlor	Cl	35·18	Sauerstoff	O	15·88
Chrom	Cr	51·7	Scandium	Sc	43·8
Eisen	Fe	55·6	Schwefel	S	31·83
Erbium	Er	164·8	Selen	Se	78·5
Fluor	F	18·9	Silber	Ag	107·12
Gadolinium	Gd	155	Silicium	Si	28·2
Gallium	Ga	69·5	Stickstoff	N	13·93
Germanium	Ge	71·5	Strontium	Sr	86·94
Gold	Au	195·7	Tantal	Ta	181·6
Helium	He	4	Tellur	Te	126
Indium	In	113·1	Thallium	Tl	202·6
Iridium	Ir	191·5	Thorium	Th	230·8
Jod	J	125·90	Thulium	Tu	170
Kalium	K	38·86	Titan	Ti	47·7
Kobalt	Co	58·56	Uran	U	237·7
Kohlenstoff	C	11·91	Vanadin	V	50·8
Krypton	Kr	81·2	Wasserstoff	H	1·00
Kupfer	Cu	63·1	Wismut	Bi	206·9
Lanthan	La	137	Wolfram	W	182·6
Lithium	Li	6·98	Xenon	X	127
Magnesium	Mg	24·18	Ytterbium	Yb	172
Mangan	Mn	54·6	Yttrium	Y	88·3
Molybdän	Mo	95·3	Zink	Zn	64·9
Natrium	Na	22·88	Zinn	Sn	117·6
Neodym	Nd	142·5	Zirkonium	Zr	90·0

Tabelle III, die bisher gebräuchlichen Atomgewichte,

nach denen auch die meisten in diesem Buche aufgeführten analytischen Beispiele berechnet wurden.

Atom	Zeichen	Atomgewicht	Atom	Zeichen	Atomgewicht
Aluminium	Al	27·04	Nickel	Ni	58·6
Antimon	Sb	120·29	Niob	Nb	93·7
Arsen	As	74·9	Osmium	Os	195
Barium	Ba	136·86	Palladium	Pd	106·35
Beryllium	Be	9·027	Phosphor	P	30·96
Blei	Pb	206·39	Platin	Pt	194·43
Bor	B	10·9	Quecksilber	Hg	199·8
Brom	Br	79·76	Rhodium	Rh	102·7
Cadmium	Cd	111·7	Rubidium	Rb	85·2
Cäsium	Cs	132·7	Ruthenium	Ru	101·41
Calcium	Ca	39·91	Sauerstoff	O	15·96
Cer	Ce	141·2	Schwefel	S	31·98
Chlor	Cl	35·37	Selen	Se	78·87
Chrom	Cr	52·45	Silber	Ag	107·66
Didym	Di	145·0	Silicium	Si	28
Eisen	Fe	55·88	Stickstoff	N	14·01
Erbium	E	166	Strontium	Sr	87·3
Fluor	F	19·06	Tantal	Ta	182
Gold	Au	196·2	Tellur	Te	127·7
Indium	In	113·4	Thallium	Tl	203·7
Iridium	Ir	192·5	Thorium	Th	231·96
Jod	J	126·54	Titan	Ti	50·25
Kalium	K	39·03	Titansäure	TiO_2	82·17
Kobalt	Co	58·6	Uran	Ur	239·8
Kohlenstoff	C	11·97	Vanadin	V	51·1
Kupfer	Cu	63·18	Wasserstoff	H	1
Lanthan	La	138·5	Wismut	Bi	208·4
Lithium	Li	7·01	Wolfram	W	183·6
Magnesium	Mg	23·94	Yttrium	Y	89·6
Mangan	Mn	54·8	Zink	Zn	64·88
Molybdän	Mo	95·9	Zinn	Sn	118·8
Natrium	Na	22·99	Zirkon	Zr	90·4

Register.

Absorptionsgefäße 189. 215. 216. 220. 223. 279. 304.
Achatmörser 300.
Aluminium, alleinige Fällung 150; Trennung von Chrom 63. 184; von Eisen und Beryllium 428; von Kupfer 116. 156; von Magnesium 153; von Mangan 151; von Nickel 152; von Quecksilber 137; von Zink 152.
Ammonbestimmung 329.
Ammonoxalat 27.
Ammoniumpersulfat, Metalltrennungen mit 178; Darstellung 179.
Antimon, Trennung von Arsen 120. 279; von Blei 112. 251; von Kupfer 252; von Quecksilber 127. 135; von Zinn 120; von Zinn und Arsen 281; Auripigment 200.
Antimonglanz 236.
Apatit 368.
Argentan 44.
Arsen, Trennung von Antimon 120. 279; von Blei 263; von Eisen 79. 266; von Mangan 80; von Kobalt 77; von Kupfer 114. 264; von Nickel 79; von Zinn 120. 280; von Zinn und Antimon 281; von Quecksilber 129. 134.
Arsengruppe, Trennung von der Kupfergruppe 112; Bestimmungen und Trennungen in der Arsengruppe 119.
Arsenkies 202. 236.
Arsenthalliumsulfide 239.
Asbestrohr 11. 145.
Aufschließungen, mit Salzsäure 282. 292; mit Salzsäure unter Druck 283; mit Schwefelsäure 298; mit Schmelzmittel 298; mit Borsäure 299. 440; mit Soda 335; mit Flußsäure und Schwefelsäure 338; mit Ammoniumfluorid 340; mit Bleikarbonat, Bleioxyd und Wismutoxyd 342.

Barium, Trennung von Calcium 290; von Magnesium 291; von Platin 166; von Strontium und Calcium 287.
Bariumbestimmung im Chlorbarium 2.
Bariumchlorid s. Chlorbarium.
Berliner Blau 434.
Beryllium, Trennung von Eisen und Aluminium 428.
Blausäurebestimmung 404.
Blei, Trennung von Antimon 112. 251; von Arsen 263; von Cadmium 107; von Kobalt 90; von Kupfer 103; von Nickel 89; von Quecksilber 96. 134; von Selen 277; von Silber 100; von Wismut 102. 242. 271; von Zink 88; von Metallen der Schwefelammongruppe 88.
Bleiglanz 214. 219.
Blutlaugensalz 434.
Bournonit 224.
Borsäurebestimmung 372—377.
Borsäuremethode 299.
Brom, Trennung von Chlor 391; von Jod 390. 392; von Jod und Chlor 393.
Brombestimmung 384; in organischen Substanzen 407; in Salzsoolen 398.
Bromstrom, Bestimmungen und Trennungen im 219.
Bronzeanalyse 116. 117. 147.

Cadmium, Trennung von Blei 107; von Kupfer 111; von Kupfer und Quecksilber 98; von Mangan 85; von Quecksilber 134. 262; von Selen 278; von Wismut 110. 247.
Calcium, Trennung von Barium 290; von Barium und Strontium 287; von Magnesium 292; von Strontium 290.
Calciumbestimmung im Karbonat 27.
Calciumkarbonat 21.
Chlor, Trennung von Brom 391; von Brom und Jod 393; von Jod 387. 391. 392.

Chlorbestimmung 384; im Chlorbarium 10; in Silikaten 383; in organischen Substanzen 407.
Chlorbarium 1.
Chlorcalciumrohr 17.
Chrom, Trennung von Aluminium 63. 184; von Eisen 63. 185; von Kupfer 157; von Magnesium 156; von Mangan 59. 154. 186; von Nickel 155. 186; von Quecksilber 137; Zink 155. 186.
Chromfällung, alleinige 153; Bestimmung im Kaliumdichromat 29.
Chromeisenerz 296. 297. 347.
Cobalt s. Kobalt.

Diorit 308.
Disthen 330.
Dürkheimer Mutterlauge 399.

Eisen, Trennung von Arsen 79. 266; von Beryllium u. Aluminium 428; von Chrom 63. 185; von Kupfer 159; von Kupfer, Zink u. Nickel 68; von Kobalt 69; von Magnesium 150; von Mangan 149; von Mangan u. Zink 71; von Nickel 72; von Quecksilber 138; von Uran 162. 176. 429; von Zink 160; von Zinn 269.
Eisenfällung durch Hydroxylaminchlorid 148.
Eisenbestimmung im Eisenvitriol 14.
Eisenvitriol 14.
Eisenaluminiumgranat 308.
Eisenoxydulbestimmung 379.
Eisen, kakodylsaures 436.
Eläolithsyenit 308.
Exsikkatoren 1. 285.

Fahlerz 234.
Feldspat 308.
Ferrocyanide 434.
Ferrosulfat s. Eisenvitriol.
Fluorbestimmung 378. 409.
Flußspat 417.
Filtrieren 4. 7.

Gasometer 189.
Gebläse 40. 306.
Glührohr 189.
Goldbestimmung 167.
Goochscher Tiegel 11.
Graphit 434.
Grauspießglanz 236.
Grünschiefer 308.

Hydrazin, Fällungen mit 33. 114. 115. 116. 117. 163. 166. 167. 168 bis 175.
Hydrazinmethoden 131.
Hydroxylaminmethoden 131.

Jod, Trennung von Brom 390. 392; von Chlor 387. 391. 392; von Chlor u. Brom 393.
Jodbestimmung 385; in organischen Substanzen 407; in Mutterlaugen 400.

Kalium, Trennung von Ammonium 328; von Natrium u. Ammonium 328; von Natrium 323; von Palladium 171.
Kaliumchlorat 405.
Kaliumbromat 406.
Kaliumjodat 406.
Kaliumpyrochromat 29.
Kalk s. Calcium.
Kobalt, Trennung von Arsen 77; von Blei 90; von Eisen 69; von Mangan 73; Nickel 207; von Quecksilber 139; Wismut 93. 272.
Kobaltglanz 206. 237.
Kohlendioxyd, Bestimmung im Calciumkarbonat 21; Bestimmung der freien und halbgebundenen im Wasser 28.
Kohlensäureapparat von Bunsen 22; von Bender und Hobein 25; von Geissler 23. 26.
Kreuznacher Mutterlauge 398.
Kryolith 415.
Kupfer, Trennung von Aluminium 116. 156; von Antimon 252; von Arsen 114. 264; von Blei 103; von Cadmium 111; von Cadmium und Quecksilber 98; von Chrom 157; von Eisen 159; von Eisen, Zink u. Nickel 68; von Mangan 65. 182; von Platin 167; von Quecksilber 124. 132. 260; von Selen 275; von Silber 36; von Wismut 107. 256. 271; von Zink 39. 115; von Zink u. Nickel 44; von Zinn 116. 117. 250. 268.
Kupferbestimmung im Kupfervitriol 33; mit Hydrazinsulfat 33; mit Natronlauge 35; mit Rhodankalium 34. 42; mit Schwefelwasserstoff 39.
Kupfergruppe, Trennungen in der 95; von der Arsengruppe 112.
Kupferkies 192.
Kupfervitriol 33.

Lithium, Bestimmung neben Kalium und Natrium 326; Wägung als Phosphat 327.
Leucitbasalt 307.

Magnesium, Trennung von den alkalischen Erden 291; von Aluminium 153; von Barium 291; von Calcium 292; von Chrom 156; von Eisen 150; von Palladium 172; von Platin 166; von Strontium 291.
Magnesiumbestimmung im Magnesiumsulfat 13.
Magnesiumsulfat 12.
Mangan, Trennung von Aluminium 151; von Arsen 80; von Cadmium 85; von Chrom 59. 154. 186; von Eisen 149; von Kobalt 73; von Kupfer 65. 182; von Nickel 57. 75; von Platin 166; von Quecksilber 83. 138; von Silber 83; von Zink 54. 76. 183; von Zink u. Eisen 71.
Manganfällung durch Ammonpersulfat 181.
Mangan, Bestimmung im Mangansulfat 31.
Mangansulfat 31.
Manganammonsulfat 51.
Messing 39.
Molybdän, Trennung von Quecksilber 135.
Molybdänglanz 201.
Mussivgold 200.

Natrium, Trennung von Ammonium 328; von Kalium 323; von Kalium u. Ammonium 328; von Palladium 172.
Nauheimer Mutterlauge 400.
Nickel, Trennung von Aluminium 152; von Arsen 79; von Blei 89; von Chrom 155. 186; von Eisen 72; von Eisen, Kupfer u. Zink 68; von Kobalt 207; von Kupfer u. Zink 44; von Mangan 57. 75; von Platin 166; von Quecksilber 140; von Wismut 93. 273; von Zink 46.
Nickelbecher 37.
Nickelluftbad 266.

Palladium, Trennung von Eisen 174; von Kalium 171; von Magnesium 172; von Natrium 172; von Zink 173; von anderen Metallen 174.
Palladiumdarstellung 168.
Phosphorsäure, Trennung von Selensäure 144; von Tellursäure 144.
Phosphorsäurebestimmung 363. 441; in Silikaten 368.
Platin, Trennung von Barium 166; von Kupfer 167; von Magnesium 166; von Mangan 166; von Nickel 166; von Wolfram 167.
Platinfällung durch Hydrazin 165.
Platineinschlußrohr 293.
Platinschale 301.
Platintiegel 300. 440.
Pyrit 190. 210. 212.

Quecksilber, Trennung von Antimon 127. 135; von Arsen 129. 134; von Aluminium 137; von Blei 96. 134; von Cadmium 134. 262; von Chrom 137; von Eisen 138; von Kobalt 139; von Kupfer 124. 132. 260; von Kupfer und Cadmium 98; von Mangan 83. 138; von Molybdän 135; von Nickel 140; von Silber 96; von Wismut 99. 133; von Wolfram 136; von Uran 140; von Metallen der Kupfergruppe 95.

Rauchquarz 309.
Realgar 200.
Rosesche Tiegel 40. 58.
Rotgültigerz 231.

Salzsäurestrom, Trennungen im 263.
Schwefelbestimmung 382.
Schwefelsäure, Trennung von Selensäure 143; von Tellursäure 144.
Schwefelsäurebestimmung, bei Gegenwart von Eisen 440; im Magnesiumsulfat 12; im Eisenvitriol 18.
Schwefligsäurestrom, Trennungen im 273.
Salpetersäurebestimmung 422; in Nitraten 422.
Selen, Trennung von Blei 277; von Cadmium 278; von Kupfer 275; von Säuren 143; von Silber 277; von Tellur 145; von Wismut 276; von Zinn 277.
Selensäure, Trennung von Schwefelsäure 143; von Phosphorsäure 144.
Silber, Trennung von Blei 100; von Kupfer 36; von Mangan 83; von Quecksilber 96; von Selen 277; von Wismut 101.
Silbertiegel 311.
Silikatanalyse 282.
Stahlmörser 299.
Staubschirm 320.